



Please Click here to view the drawing

Korean FullDoc.

(19)  KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020030067773 A
 (43)Date of publication of application: 19.08.2003

(21)Application number: 1020020003025
 (22)Date of filing: 18.01.2002

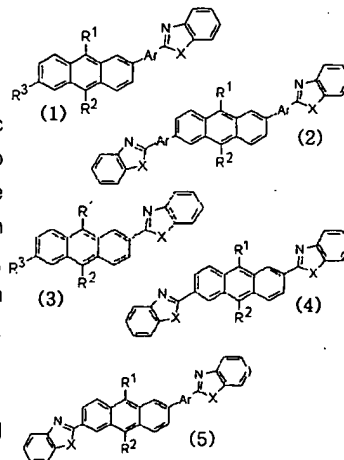
(71)Applicant: LG CHEM. LTD.
 (72)Inventor: BAE, JAE SUN
 HAN, YEONG GYU
 KIM, GONG GYEOM
 KIM, JI EUN
 LEE, JAE CHEOL
 LEE, YUN GU
 LIM, SEONG GAP
 SON, SE HWAN
 YOON, SEOK HUI

(51)Int. Cl. C09K 11/06

(54) NOVEL ELECTRON TRANSPORT MATERIAL AND ORGANIC LUMINESCENCE DEVICE USING THE MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: A novel electron transport material and an organic electroluminescence device using the material are provided, to improve the luminance efficiency and the lifetime of the device and to reduce the operation voltage. CONSTITUTION: The electron transport material is represented by the formula 1, 2, 3, 4 or 5, wherein R¹ and R² are independently H, an aliphatic hydrocarbon group of C₁-C₂₀, benzene, naphthalene, biphenyl, anthracene, aromatic polycyclic ring or a group derived from an aromatic ring, and both R¹ and R² cannot be H; Ar is benzene, naphthalene, biphenyl, anthracene, aromatic polycyclic ring or a group derived from an aromatic ring; R³ is H, an alkyl group or aliphatic hydrocarbon group of C₁-C₆, a substituted benzene, naphthalene, biphenyl, anthracene, aromatic polycyclic ring or an aromatic ring; X is NR₄, S or O; and R₄ is H, an alkyl group or aliphatic hydrocarbon group of C₁-C₇, benzene, naphthalene, biphenyl, anthracene, aromatic polycyclic ring or a group derived from an aromatic ring.



copyright KIPO 2003



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호 특2003-0067773
(43) 공개일자 2003년08월19일

(21) 출원번호 10-2002-0003025
(22) 출원일자 2002년01월18일

(71) 출원인 주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자 윤석희
대전광역시유성구송강동송강그린아파트302동904호

배재순
대전광역시서구만년동초원아파트108동110호

이윤구
서울특별시마포구서교동247-184

임성갑
대전광역시서구만년동초원아파트108동405호

이재철
대전광역시유성구도룡동381-42LG아파트8동107호

김지은
대전광역시유성구도룡동LG화학사원아파트7동403호

김공겸
대전광역시유성구전민동엑스포아파트107동703호

손세환
대전광역시유성구도룡동현대아파트102동204호

한영규
대전광역시유성구어은동한빛아파트136동406호

(74) 대리인 김재만

심사청구 : 없음

(54) 새로운 전자 수송용 물질 및 이를 이용한 유기 발광 소자

요약

본 발명은 유기 발광 소자의 수명과 효율을 크게 향상시킬 수 있는 새로운 전자 주입 수송층의 물질 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로, 안트라센의 4 개의 치환장소에 1 개 내지 2 개의 헤테로 작용기가 도입된 신규의 물질, 및 이를 함유하는 유기화합물층을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

대표도

도 1

색인어

유기 발광 소자, 전자 주입 수송층, 안트라센, 헥테로 작용기, 유기화합물층

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 유기 전기발광 소자의 한 예를 나타내는 단면도이다.

도면부호 1은 기판, 2는 양극, 3은 정공주입층, 4는 정공수송층, 5는 유기발광층, 6은 전자수송층, 7은 음극이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 발광 소자의 수명과 효율을 크게 향상시킬 수 있는 새로운 전자 주입 수송층의 물질 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

전기 발광 소자는 고체 형광성 물질의 전기 발광을 이용한 발광 디바이스로 정의되며, 현재 무기계 재료를 발광체로 이용한 무기물 전기 발광 소자가 실용화되고 있다. 그러나 무기물 전기 발광 소자는 발광시키기 위한 필요한 전압이 100 V 이상으로 높고 청색 발광이 어렵기 때문에 RGB(red, green, blue)의 삼원색에 의한 풀 컬러화가 곤란하다.

한편, 유기 재료를 이용한 전기 발광 소자에 관한 연구도 오래 전부터 주목받고 검토가 진행되어 왔지만 발광 효율이 낮아 실용화 연구는 크게 진전되지는 않고 있다. 유기 발광 소자는 단분자 또는 고분자로 이루어진 유기물 박막에 음극과 양극을 통하여 주입된 전자와 정공이 여기자를 형성하고, 형성된 여기자로부터 특정한 파장의 빛이 발생하는 원리를 이용한 것으로 1965년에 포프(Pope) 등에 의해 안트라센의 단결정으로부터 처음 발견되었다. 이어 1987년에 코닥사의 탕(Tang)에 의하여 유기 재료를 정공 수송층과 발광층의 2 층으로 나눈 기능 분리형의 적층 구조를 갖는 유기 전기 발광 소자가 제안되고, 10 V 이하의 저 전압에도 불구하고 1000 cd/m² 이상의 높은 발광휘도가 얻어지는 것이 확인되었다(Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51, 913.). 이후에, 유기 전기발광 소자가 갑자기 주목받기 시작하고 현재도 동일한 기능분리형의 적층 구조를 갖는 유기 전기발광 소자에 관한 연구가 활발하게 진행되고있다.

일반적인 유기 전기발광 소자의 구조는 도 1에서 보여주는 바와 같이 기판(1), 양극(2), 정공을 양극으로부터 받아들이는 정공주입층(3), 정공을 이송하는 정공 수송층(4), 정공과 전자가 결합하여 빛을 내는 발광층(5), 전자를 음극으로부터 받아들이며 발광층으로 전달하는 전자 수송층(6), 및 음극(7)으로 구성되어 있다. 경우에 따라서는 별도의 발광층(5) 없이 전자 수송층(6)이나 정공 이송층(4)에 소량의 형광 또는 인광성 염료를 도핑하여 발광층을 구성할 수도 있으며, 고분자를 사용할 경우에는 일반적으로 정공 수송층(4)과 발광층(5), 및 전자 수송층(6)의 역할을 하나의 고분자가 동시에 수행할 수 있다. 두 전극 사이의 유기물 박막층들은 진공증착법 또는 스핀코팅, 잉크젯프린팅, 롤코팅 등의 방법으로 형성되며, 음극으로부터 전자의 효율적인 주입을 위해 별도의 전자주입층을 삽입하는 경우도 있다.

이렇게 유기 전기발광 소자를 다층 박막 구조로 제작하는 이유는 전극과 유기물사이의 계면 안정화를 위해서 또는 유기물질의 경우 정공과 전자의 이동속도가 크게 차이가 나므로 적절한 정공 수송층과 전자 수송층을 사용하면 정공과 전자가 발광층으로 효과적으로 전달될 수 있고 발광층에서 정공과 전자의 밀도가 균형을 이루도록 하면 발광효율을 높일 수 있기 때문이다.

정공을 주입시키는 정공 주입 물질로 양극과 안정된 계면을 유지하면서 열적 안정성이 우수한 화합물을 사용하는데, 대표적인 예로는 미국의 코닥사에서 연구되어 미국특허 제4,356,429호에 개시된 포퍼린계 구리 착화합물인 구리 포탈로시아닌(copper phthalocyanine, 이하 CuPc라 함)이 있다. 정공주입층으로 CuPc가 가장 안정하기 때문에 널리

사용되어 왔으나 적색영역에서의 흡수가 강하기 때문에 풀컬러(full color)의 디스플레이를 제작할 때에는 문제가 된다.

정공수송층용 유기 단분자 물질은 높은 정공 이동 속도와 전기적 안정성이 뛰어난 아릴아민계가 대표적 물질이다. 아릴아민계 물질의 열적 안정성을 높이기 위해 나프틸 치환체나 스피로 그룹을 도입한 정공수송물질이 보고되었다(미국특허 제5,554,459호 및 미국특허 제5,840,217호).

초기의 정공수송층 유기 물질로는 N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-디페닐-4,4'-디아민(이하 TPD라 함)이 흔히 사용되었으나, 60 °C 이상에서 불안정하기 때문에 95 °C까지 안정한 N-나프틸-N-페닐-1,1'-디페닐-4,4'-디아민(이하 NPD라 함)계열 또는 좀 더 많은 방향족기가 치환된 아민류를 사용하고 있다. 이외에 코비온(Covion)사에서 발표한 스피로(spiro) 화합물을 함유한 아릴아민계화합물, 모토롤라사에서 발표한 페릴렌을 함유한 아릴아민계 화합물(미국특허 제6,013,383호), 미국특허 제6,150,043호에 개시된 아자시클로헥타트리엔화합물, 코닥사에서 발표하고 한국공개특허공보 제2000-48006호에 개시된 비스(디페닐비닐페닐)안트라센, TDK에서 발표하고 미국특허 제6,249,085호에 개시된 실리케르마늄옥사이드화합물, 일본공개특허공보 제2001-172284호, 제2001-172280호에 개시된 실리케르마늄아릴아민화합물, 질소원자를 함유한 퓨즈드(fused)된 화합물 등의 정공수송층용 물질들이 보고되었다. 특히 정공수송층 유기 단분자 물질은 정공 이동속도가 빨라야 하며 발광층과 접하여 계면을 형성하기 때문에 정공수송층-발광층 계면여기자의 발생을 억제하기 위해서 이온화포텐셜이 정공주입층과 발광층 사이의 적절한 값을 가지는 것이 매우 중요하다. 또 하나의 기능은 발광층에서 이동되어 오는 전자를 적절히 제어하는 능력이 필요하다. 따라서 전자친화도가 작은 것일수록 특성이 좋다.

정공과 전자가 결합하여 발광을 하는 발광층용 유기 단분자는 기능적인 측면에서 크게 호스트(host) 물질과 게스트(guest)용 물질로 나누어진다. 일반적으로 호스트용 또는 게스트용 물질 단독으로 빛을 낼 수 있으나 효율 및 휘도가 낮고 같은 분자들끼리 셀프패킹(self-packing) 현상 때문에 각 분자 고유의 특성 아닌 엑사머(excimer) 특성이 함께 나타나기 때문에 바람직하지 않다. 따라서 호스트에 게스트를 소량 도핑(doping)하여 이러한 문제점들을 보완할 수 있다.

먼저 녹색 발광층으로는 8-히드록시퀴놀린 알루미늄염(8-hydroxyquinoline aluminum salt, 이하 Alq3라 함)이 가장 보편적으로 사용되고 있으며 효율을 높이 기 위해 퀴나크리돈(quinacridone)의 유도체, 쿼마린(coumarine) 등의 유도체와 같은 양자효율이 높은 물질을 도핑하여 사용한다.

청색 발광층용 유기 물질들은 청색 발광체인 Alq3에 비해 용점과 초기 상태의 발광 안정성이 낮고 수명이 짧은 문제점들을 가지고 있다. 또한 대부분의 청색 발광층용 물질들은 순수한 청색이 아닌 하늘색(light blue)이기 때문에 여전히 풀컬러화 디스플레이에 부적합하며, 녹색의 경우처럼 발광효율을 높이기 위해 페릴렌(perylene)등을 도핑하여 사용한다. 대표적인 청색 발광층용 유기 물질들은 방향족 탄화수소, 스피로(spiro)형 물질, 알루미늄을 포함한 유기금속 화합물, 이미다졸기를 가진 이형고리 화합물, 퓨즈드(fused)된 방향족 화합물 등이 있는데, 이들은 미국특허 제5,516,577호, 제5,366,811호, 제5,840,217호, 제5,150,006호 및 제5,645,948호에 개시되었다.

적색 발광층의 경우 밴드갭(band gap)이 작은 적색 발광의 특성상 다량의 녹색 발광 물질인 Alq3에 적색 발광 물질을 소량 도핑하여 사용하고 있으나 소자의 안정성과 높은 구동전압이 문제점으로 제기되고 있다. 다른 접근 방법으로는 별도의 정공 수송층 없이, 정공 수송과 발광의 역할을 동시에 하는 형광성 고분자를 사용하여 소자를 제작할 수 있다.

전자 수송층용 유기 단분자 물질로는 전자에 대한 안정도와 전하이동 속도가 상대적으로 우수한 유기금속착체들이 좋은 후보들이다. 그 중에서 안정성이 우수하고 전자 친화도가 큰 Alq3가 가장 우수한 것으로 보고되었으나 청색 발광소자에 사용할 경우 엑시톤 디퓨전(exciton diffusion)에 의한 발광 때문에 색순도가 떨어 지는 문제점이 있다. 또 한 종래에 공지된 전자 수송용 물질로는 산요(Sanyo)사에서 발표한 플라본(Flavon) 유도체 또는 치소(Chisso)사의 게르마늄 및 실리콘시클로페타디엔 유도체 등이 알려져 있다(일본공개특허공보 제1998-017860호, 일본공개특허공보 제1999-087067호).

한편, 미국 남가주대학의 톰슨 교수와 프린스턴 대학의 포리스트 교수는 전자 친화도가 크고 전자수송능력이 우수한 PBD(full name), TAZ(full name)나 TPBI(full name)와 같은 호스트물질에 페닐피리딘 이리듐과 같은 유기 인광물질을 도핑하여 고효율의 소자를 얻었다(C. Adachi, M. A. Baldo, and S. R. Forrest, *Applied Physics Letter*, 77, 904, 2000., C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson, and R. C. Kwong, *Applied Physics Letter*, 78, 1622, 2001). 이러한 결과는 현재까지의 싱글렛-싱글렛 전이(singlet-singlet transition)에 의한 한계효율을 트리플렛-싱글렛 전이(triplet-singlet transition)로 극복한 예로, 본 발명에서 개시되는 새로운 전자주입 및 수송용 물질에 적용할 경우 훨씬 높은 발광효율과 긴 수명을 갖는 유기 전기발광 소자를 얻는 것이 가능할 것이다.

상기에서 각각의 층에 대한 적절한 유기 단분자 물질들을 이용한 유기 발광 소자는 발광수명이 짧고, 보존내구성 및

신뢰성이 낮은 문제점들을 가지고 있다. 이러한 원인들로서는 유기물질의 물리, 화학적인 변화, 광화학적, 전기화학적 인 변화, 음극의 산화, 박리현상 및 유기화합물의 용융, 결정화, 열분해 현상들이 있다.

따라서 유기 전기발광 소자는 적절한 유기 단분자 물질의 구조를 변화시켜 임의의 발광색을 얻는 것이 가능하며 호스트 게스트 시스템에 의한 여러가지의 고효율의 유기 전기발광 소자들이 제안되고 있으나, 실용화 수준에서의 사용할 때 만족스러운 휘도 특성, 수명 및 내구성이 결여되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

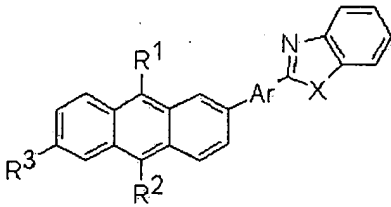
본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여, 발광효율, 안정성 및 소자 수명을 크게 향상시킬 수 있는 신규한 전자 주입 및 수송층용 물질과 이를 이용한 유기 전기 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 열적 안정성을 가지고 있으면서 진공 증착 공정에 필요한 승화성을 갖는 물질 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자를 제공하는 것이다.

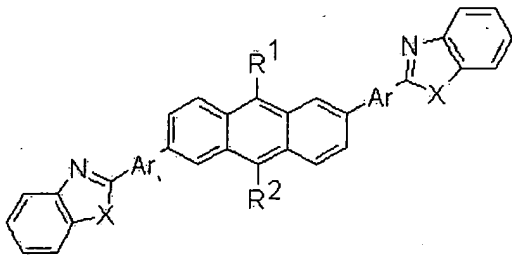
발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 제공한다:

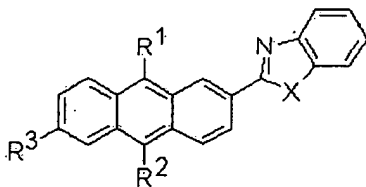
[화학식 1]



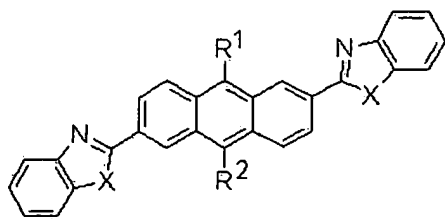
[화학식 2]



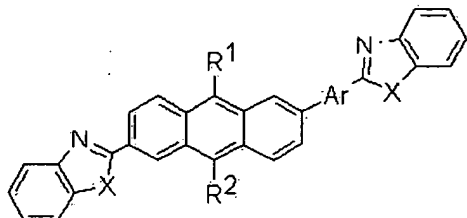
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 1, 2, 3, 4, 및 5의 식에서,

R¹, 및 R²는 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 방향족복소환 혹은 방향족환 집합으로부터 유도된 기이고, 동시에 R¹, 및 R²가 수소원자일 수는 없으며,

Ar은 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 또는 방향족복소환 혹은 방향족환 집합으로부터 유도된 기이며,

R³는 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 지방족 탄화수소, 치환된 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 또는 방향족 복소환 혹은 방향족환 집합이며,

X는 NR⁴, 유황원자, 또는 산소원자이며,

상기 R⁴는 수소원자, 탄소수 1 내지 7의 알킬기 또는 지방족 탄화수소, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 또는 방향족 복소환 혹은 방향족환 집합으로부터 유도된 기이다.

또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물, 및 상기 화학식 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 유기화합물을 함유하는 유기화합물층을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명은 전계 발광 소자인 유기 박막 전계 발광(유기 EL; organic electroluminescence) 소자의 유기화합물층에 함유되어 발광 효율과 수명의 향상 및 저전압구동을 실현할 수 있는 안트라센의 4 개의 치환장소에 1 개 내지 2 개의 헤테로 작용기가 도입된 신규의 물질 및 이 물질을 유기화합물층에 함유하는 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

먼저 본 발명의 신규의 물질이 적용될 수 있는 유기발광소자의 구조에 대하여 설명한다.

도 1은 본 발명의 유기 전기발광 소자에 적용될 수 있는 구조의 한 예를 나타내는 단면도로, 도면부호 1은 기판, 2는 양극, 3은 정공주입층, 4는 정공수송층, 5는 유기발광층, 6은 전자수송층, 7은 음극을 각각 나타낸다.

기판(1)은 유기 전기발광 소자의 지지체이며, 실리콘 웨이퍼, 석영 또는 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있다.

상기 기판(1) 위에는 양극(2)이 위치된다. 이러한 양극(2)은 그 위에 위치되는 정공주입층(3)으로 정공을 주입하며, 알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금 등의 금속, 인듐-주석 산화물, 인듐-아연 산화물 등의 일함수가 큰 물질이 사용될 수 있으며, 카본블랙, 폴리티오펜, 폴리피롤, 또는 폴리아닐린 등의 전도성 고분자도 사용될 수 있다.

상기 양극(2) 위에는 정공주입층(3)이 위치된다. 이러한 정공주입층(3)의 물질로 요구되는 조건은 양극으로부터의 정공주입 효율이 높으며, 주입된 정공을 효율적으로 수송할 수 있어야 한다. 이를 위해서는 이온화 포텐셜이 작고 가시광선에 대한 투명성이 높으며, 정공에 대한 안정성이 우수해야 한다.

상기 정공주입층(3) 위에는 정공수송층(4)이 위치된다. 이러한 정공수송층(4)은 정공주입층(3)으로부터 정공을 전달받아 그 위에 위치되는 유기발광층(5)으로 수송하는 역할을 하며, 높은 정공 이동도와 정공에 대한 안정성 및 전자를 막아주는 역할을 한다. 이러한 일반적 요구 이외에 차체 표시용으로 응용할 경우 소자에 대한 내열성이 요구되며, 유리 전이 온도(Tg)가 70 °C 이상의 값을 갖는 재료가 바람직하다. 이와 같은 조건을 만족하는 물질들로는 NPD(혹은 NPB라 함), 스피로-아릴아민계화합물, 페릴렌-아릴아민계화합물, 아자시클로헥타트리엔화합물, 비스(디페닐비닐페닐)안트라센, 실리콘계트마늄옥사이드화합물, 실리콘계아릴아민화합물 등이 있다.

상기 정공수송층(4) 위에는 유기발광층(5)이 위치된다. 이러한 유기발광층(5)은 양극(2)과 음극(7)으로부터 각각 주입된 정공과 전자가 재결합하여 발광을 하는 층이며, 양자효율이 높은 물질로 이루어져 있다.

이와 같은 조건을 만족하는 물질로는 녹색의 경우 Alq3가, 청색의 경우 Balq(8-hydroxyquinoline beryllium salt), DPVBi(4,4'-bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl) 계열, 스피로(Spiro) 물질, 스피로-DPVBi(Spiro-4,4'-bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl), LiPBO(2-(2-benzoxazolyl)-phenol lithium salt), 비스(디페닐비닐페닐비닐)벤젠, 알루미늄-퀴놀린 금속착체, 이마다졸, 티아졸 및 옥사졸의 금속착체 등이 있으며, 청색 발광 효율을 높이기 위해 페릴렌, 및 BczVBi(3,3'[(1,1'-biphenyl)-4,4'-diylidene-2,1-ethenediyl]bis(9-ethyl)-9H-carbazole; DSA(dist rylamine)류를 소량 도핑하여 사용할 수 있다. 적색의 경우는 녹색 발광 물질에 DCJTb([2-(1,1-dimethylethyl)-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1,1,7,7-tetramethyl-1H,5H-benzo(j)quinolizin-9-yl)ethenyl]-4H-pyran-4-yliden e]-propanedinitrile)와 같은 물질을 소량 도핑하여 사용한다. 잉크젯프린팅, 롤코팅, 스프인코팅 등의 공정을 사용하여 발광층을 형성할 경우에, 폴리페닐렌비닐렌(PPV) 계열의 고분자나 폴리 플루렌(poly fluorene) 등의 고분자를 유기 발광층(5)에 사용할 수 있다.

상기 유기발광층(5) 위에는 전자수송층(6)이 위치된다. 이러한 전자수송층(6)은 그 위에 위치되는 음극(7)으로부터 전자주입 효율이 높고 주입된 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 물질이 필요하다. 이를 위해서는 전자 친화력과 전자 이동속도가 크고 전자에 대한 안정성이 우수한 물질로 이루어져야 한다. 이와 같은 조건을 충족시키는 재료로는, 테트라 페닐 부타디엔 등의 방향족 화합물(일본공개특허공보 소57-51781호), 8-히드록시 퀴놀린의 알루미늄 등의 금속착체(일본공개특허공보 소59-194393호), 10-히드록시 벤조[h] 퀴놀린의 금속 착체(일본공개특허공보 평6-322362호), 시클로 펜타디엔 유도체(일본공개특허공보 평2-289675호), 비스 스티릴 벤젠 유도체(일본공개특허공보 평1-245087호, 및 일본공개특허공보 평2-222484호), 페릴렌 유도체(일본공개특허공보 평2-189890호, 및 일본공개특허공보 평3-791호), p-페닐렌 유도체(일본공개특허공보 평3-33183호), 및 옥사졸 유도체(일본공개특허공보 평11-345686호) 등이 사용될 수 있다.

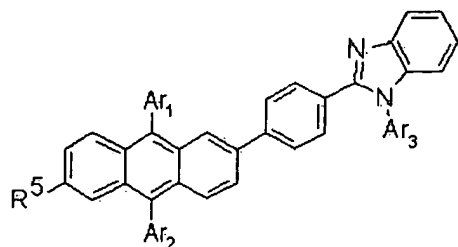
상기 전자수송층(6) 위에는 음극(7)이 위치된다. 이러한 음극(7)은 전자수송층(6)에 전자를 주입하는 역할을 한다. 음극으로 사용하는 재료는 상기 양극(2)에 사용된 재료를 이용하는 것이 가능하며, 효율적인 전자주입을 위해서는 일함수가 낮은 금속이 보다 바람직하다. 특히 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 나트륨, 리튬, 알루미늄, 은 등의 적당한 금속, 또는 그들의 적절한 합금이 사용될 수 있다. 또한 100 nm 이하 두께의 리튬플루오라이드와 알루미늄, 산화리튬과 알루미늄, 스트론튬산화물과 알루미늄 등의 2 층 구조의 전극도 사용될 수 있다.

따라서 본 발명에 의한 상기 화학식 1 내지 5로 표시되는 유기 화합물을 함유하는 유기화합물층이 정공을 주입하는 양극과 전자를 주입하는 음극 사이에 적어도 하나가 위치되도록 한다. 이와 같이 양극과 음극 사이의 유기화합물층, 바람직하게는 발광층과 음극사이의 전자주입 및 수송층에 본 발명의 신규 물질을 함유시킴으로써 적용되는 유기 전기발광 소자의 효율과 수명을 크게 향상시킬 수 있다. 또한 구동전압을 낮추며 안정성이 우수한 유기 전기발광 소자를 제공할 수 있다. 또한 별도의 발광층 없이 본 발명에서 사용되는 물질에 적절한 도판트(dopant)를 첨가하여, 또는 단독적으로 전자수송층 역할과 발광층 역할을 동시에 수행할 수 있다.

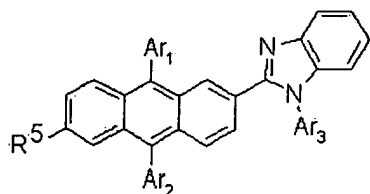
본 발명의 상기 화학식 1 내지 5로 표시되는 화합물을 함유하는 유기화합물층은 특히 전자주입 및 수송기능을 가지는 전자 주입 및 수송층, 전자 주입 및 발광 기능을 가지는 전자 주입 및 발광 층, 또는 전자 수송 및 발광 기능을 가지는 전자 수송 및 발광 층이 되는 것이 바람직하다. 이를테면 본 발명의 신규의 물질들이 전자 주입 및 수송층을 형성하고 다른 물질이 발광층을 형성할 수 있으며, 또는 본 발명의 신규의 물질들이 전자 주입 및 수송층과 발광층을 동시에 형성할 수도 있다.

본 발명의 유기화합물층에 함유되는 상기 화학식 1 내지 5의 화합물 중에서 보다 바람직한 화합물은 하기 화학식 1a, 또는 화학식 3a의 화합물이다.

[화학식 1a]



[화학식 3a]



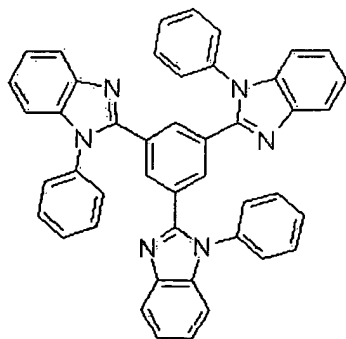
상기 화학식 1a, 및 화학식 3a의 식에서,

Ar₁, Ar₂, 및 Ar₃는 각각 독립적으로 또는 동시에, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐 등의 방향족 탄화수소를 나타내고, R⁵는 수소원자 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 방향족 탄화수소 또는 이형고리화합물을 나타낸다.

종래의 전자 주입 및 수송층용 물질로는 이미다졸기, 옥사졸기, 티아졸기를 가진 유기단분자 물질들이 많이 보고되었다. 그러나 이러한 물질들이 전자수송층 물질로 보고되기 이전에 모토롤라(Motorola)사의 유럽공개특허공보 제0700 917 A2호에 이러한 물질들의 금속착체화합물들이 청색 발광층 또는 청록색 발광층의 유기 전기발광 소자로 적용된 것이 이미 보고되었다. 이어 미국특허 제5,766,779호, 및 제5,645,948호에 이미다졸, 티아졸 또는 옥사졸기를 가진 유기 물질들이 전자수송층 및 발광층으로 사용된 유기 전기발광 소자가 발표되었는데, 미국특허 제5,766,779호에 게재된 내용에는 이러한 헤테로 작용기들이 한 분자 내에 2 개 내지 8 개까지 포함되었으며, 이를 이용해 유기 전기발광 소자의 전자수송층에 적용되었다. 또한 미국특허 제5,645,948호에는 같은 헤테로작용기들이 한 분자내에 3 개 내지 8 개까지 포함된 유기물질을 이용하여 발광층에 응용하였으나 본 발명에서는 안트라센의 4 개의 치환장소에 1 개 내지 2 개의 헤테로작용기를 도입하여 전자주입 및 수송층 물질로 사용한 것이 큰 특징이라 할 수 있다.

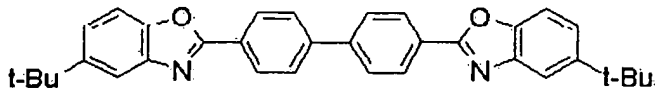
1996년도에 코닥사에서 발표하고 미국특허 제5,645,948호에 개시된 TPBI(화학식 6)는 이미다졸기를 가진 대표적인 전자 수송층용 물질로 알려져 있으며, 하기 화학식 6에서 볼 수 있듯이 벤젠의 1,3,5-치환 위치에 세 개의 N-페닐 벤즈이미다졸기를 함유하고 기능적으로는 전자를 전달하는 능력뿐 아니라 발광층에서 넘어오는 정공을 차단하는 기능도 있으나 실제 소자에 적용하기에는 안정성이 낮은 문제점을 가지고 있다.

[화학식 6]

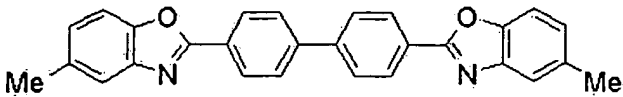


또한 일본공개특허공보 평11-345686호에 개시된 전자수송층 물질들은 하기 화학식 7 내지 10에서 알 수 있듯이 옥사졸기, 티아졸기를 함유하고 있고 발광층에도 적용할 수 있다고 보고하였으나 실용화하기에는 구동전압, 휘도 및 소자의 수명측면에서 충분하지 않음을 알 수 있다.

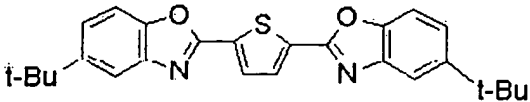
[화학식 7]



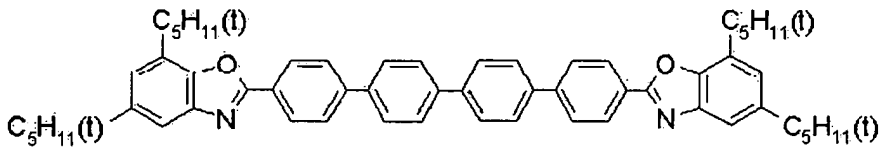
[화학식 8]



[화학식 9]



[화학식 10]



종래의 기술에서 볼 수 있듯이 Alq3와 같은 유기금속 착체를 제외한 어떠한 유기물질도 디스플레이의 실용화가 어렵다는 인식아래 본 발명자들은 상기 화학식 1 내지 5로 표시되는 신규한 유기물질들을 합성하였고, 적절한 정공주입층, 정공수송층 및 발광층을 선택한 후, 이들을 전자주입 및 수송층에 적용해 본 결과 종래의 Alq3보다 구동전압, 효율, 소자의 수명 및 열적 안정성 측면에서 훨씬 우수한 결과를 얻는데 성공하였다.

본 발명자들이 새로운 전자 주입 및 수송층에 사용한 안트라센의 유도체들은 미국의 코닥(Kodak)사나 티디케이(TDK) 등에서 상당한 수준의 연구가 진행되었고 여러 특허에도 개시되었지만, 안트라센의 역사적인 유래는 이미 1960년대 초반부터 시작되었다. 1965년에 헬프리치(Helfrich)와 포프(Pope)는 안트라센의 단결정을 이용한 유기 전기발광 현상을 처음으로 발표하였으나 발광효율이 낮고 높은 전압이 필요했기 때문에 실용화하기에는 많은 문제점을 가지고 있었다(W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* 14, 229, 1965. M. Pope, H. Kallmann, J. Giachino, *J. Chem. Phys.*, 42, 2540, 1965).

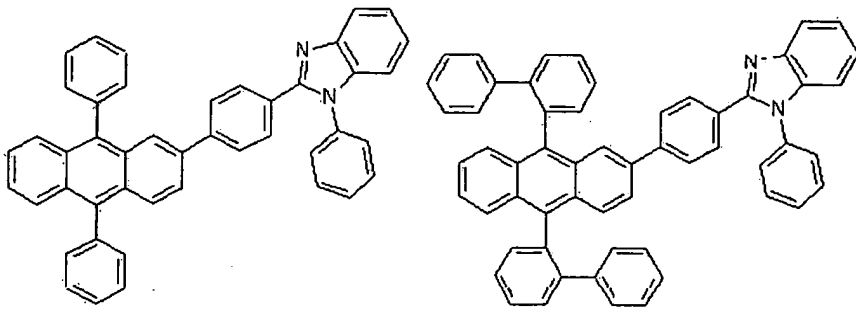
따라서 성능이 우수한 유기 전기발광 소자를 개발하기 위해서는 안트라센의 10 개의 반응치환 장소 중에서 어느 위치에 어떤 작용기를 도입하느냐가 매우 중요하다. 코닥사 및 티디케이 등에서 발표한 안트라센 유도체들은 모두 유기 전기발광 소자의 발광층용으로만 사용한 것이 특징이다. 일본공개특허공보 평11-345686호에 개시된 안트라센 유도체는 발광층 및 전자수송물질로 사용할 수 있다고 주장하였으나 그 특허의 광의의 청구범위에 포함되었을 뿐 합성이나 실시예 등에서 더 이상의 언급이 없고 현재까지 전자주입 및 수송용 물질로 실용화 한 예는 찾아볼 수 없다.

이러한 문제점을 극복하기 위해 본 발명자들은 안트라센의 2,6,9,10의 치환장소를 이용한 반면에 일본공개특허공보 평11-345686호는 1,5, 1,8 또는 2,6의 두 개의 치환장소만을 이용하고 9,10 위치는 수소원자로만 치환된 것이 특징이다.

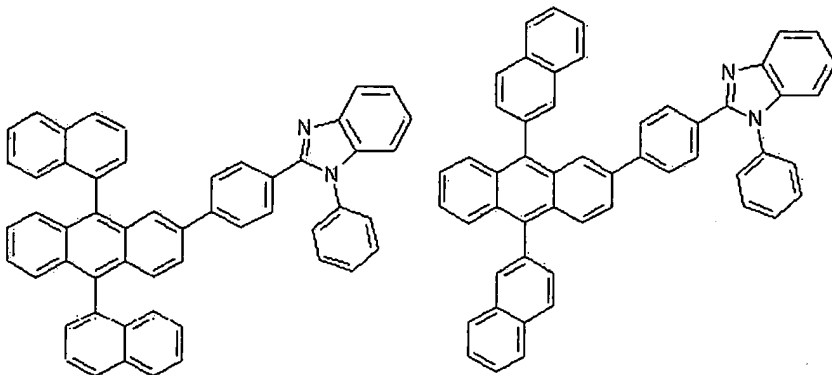
먼저 본 발명자들이 합성한 상기 화학식 1 내지 5로 표시되는 화합물의 구조적인 특징을 살펴보면 다음과 같다. 안트라센은 10 개의 치환장소가 있는데 본 발명자들은 안트라센의 2,6,9,10의 4 개의 치환장소를 자유롭게 변환시키면서 최적의 화합물을 찾아내는데 주력하였고 이러한 개념이 가장 큰 특징이라 할 수 있다. 즉, 안트라센의 9,10 위치에 페닐, 나프틸, 바이페닐 등의 방향족 탄화수소를 각각 또는 동시에 치환하고, 2,6 위치에는 이미다졸, 옥사졸 및 티아졸기를 각각 또는 동시에 직접 치환하거나, 페닐 등의 방향족 탄화수소를 치환한후에 이미다졸, 옥사졸 및 티아졸기를 각각 또는 동시에 치환하여 물질들을 합성하였다.

이들은 유기 발광 소자에서 전자수송능력을 함유하는 층으로 사용하였을 때 뛰어난 구동전압과 소자의 수명이 동시에 향상됨을 알 수 있었다. 대표적인 물질들은 하기 실시예에서 보다 구체적으로 설명하였다. 본 발명의 대표적인 전자주입 및 수송능력을 가진 물질들은 하기 화학식 1-1 내지 1-16, 화학식 2-1 내지 2-5, 화학식 3-1 내지 3-9, 화학식 4-1 내지 화학식 4-5, 화학식 5-1 내지 5-5의 화합물들이다.

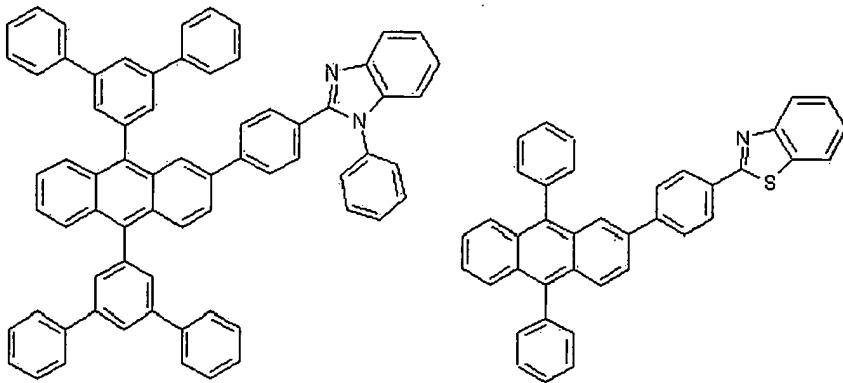
[화학식 1-1] [화학식 1-2]



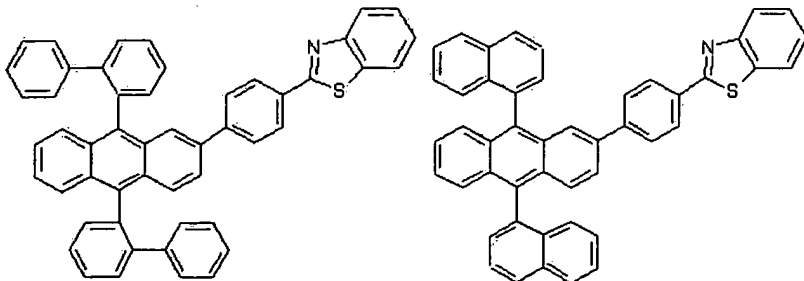
[화학식 1-3] [화학식 1-4]



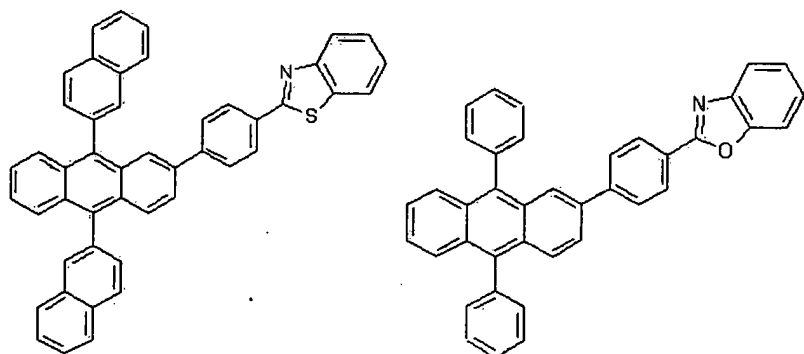
[화학식 1-5] [화학식 1-6]



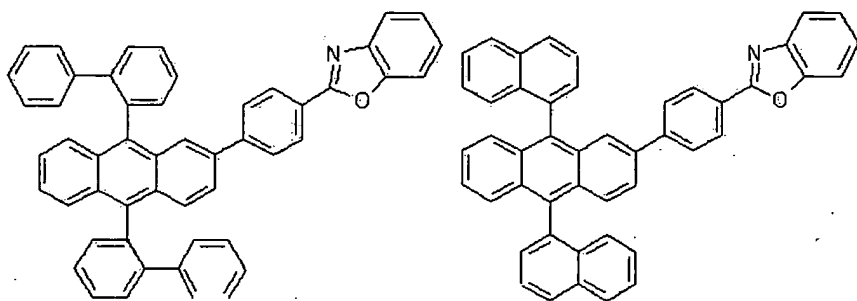
[화학식 1-7] [화학식 1-8]



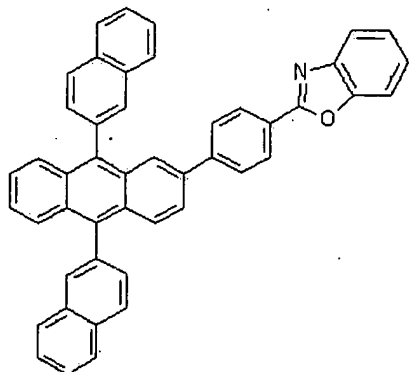
[화학식 1-9] [화학식 1-10]



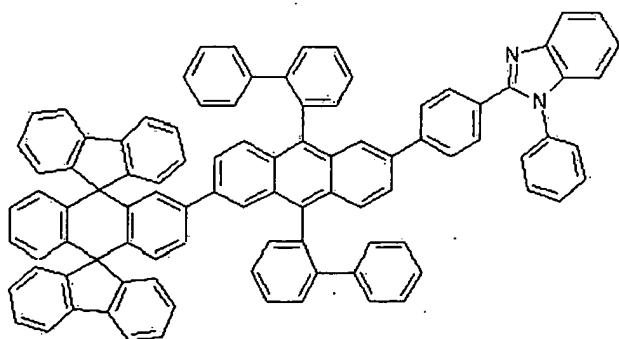
[화학식 1-11] [화학식 1-12]



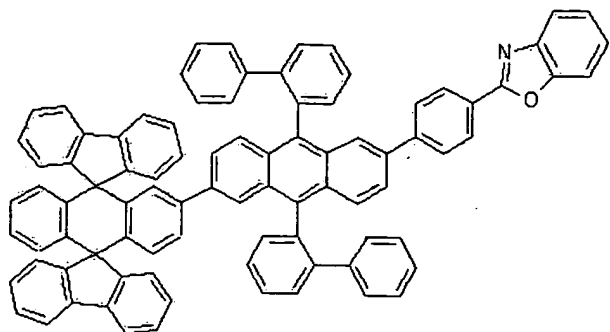
[화학식 1-13]



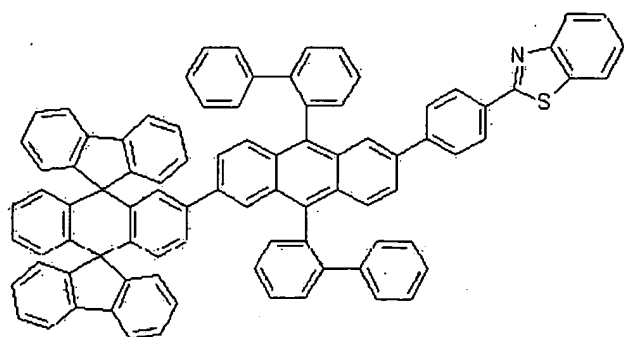
[화학식 1-14]



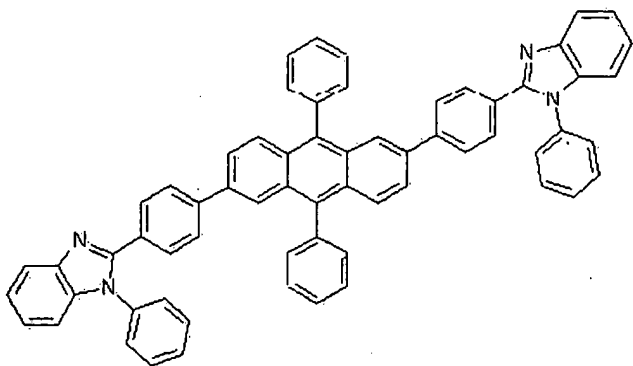
[화학식 1-15]



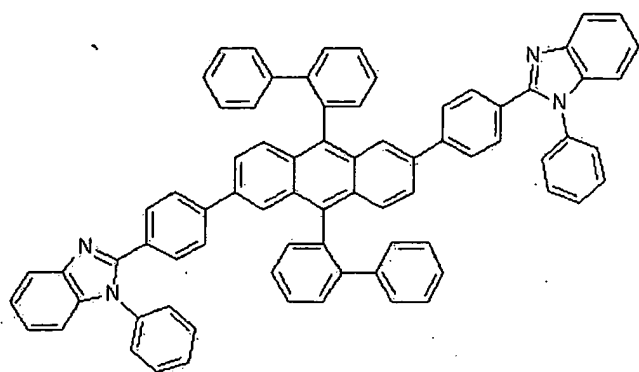
[화학식 1-16]



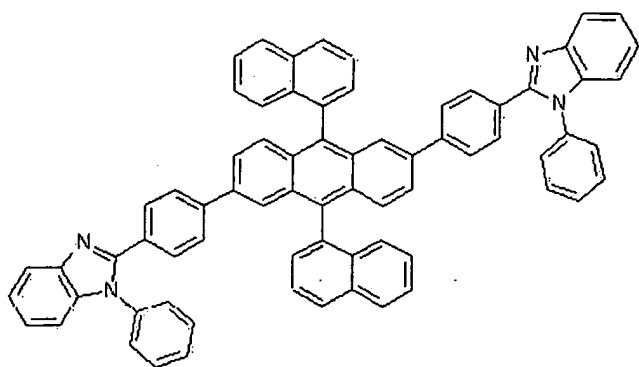
[화학식 2-1]



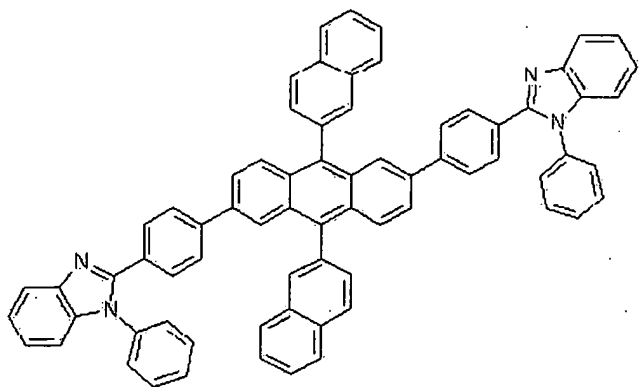
[화학식 2-2]



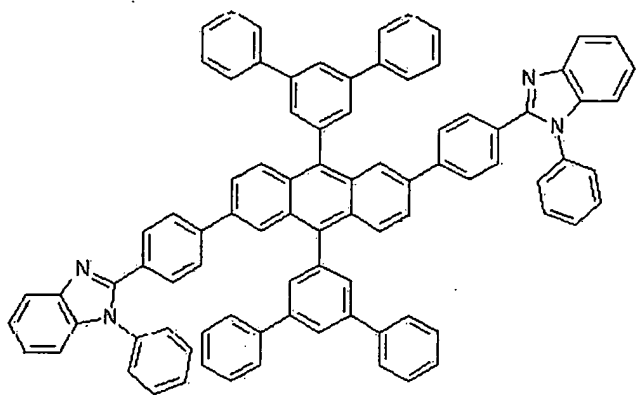
[화학식 2-3]



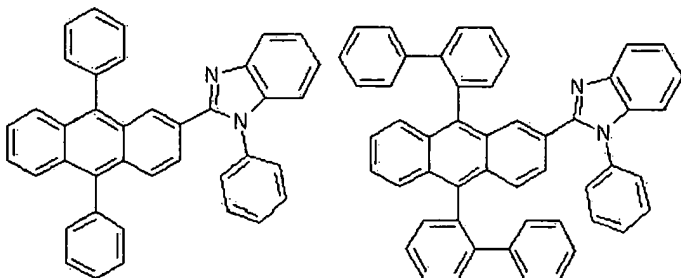
[화학식 2-4]



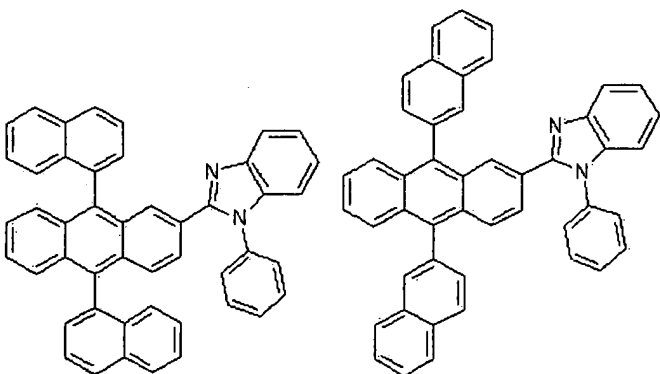
[화학식 2-5]



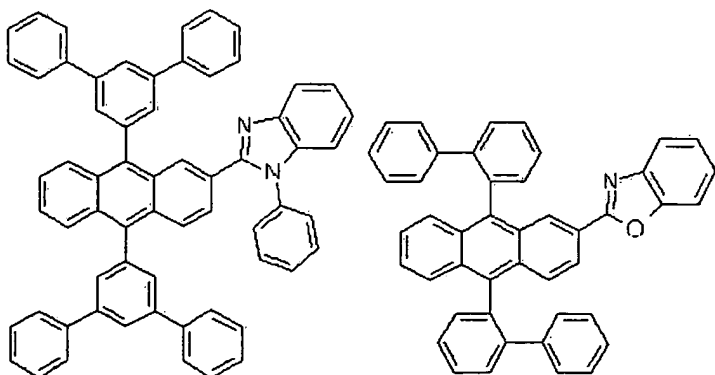
[화학식 3-1] [화학식 3-2]



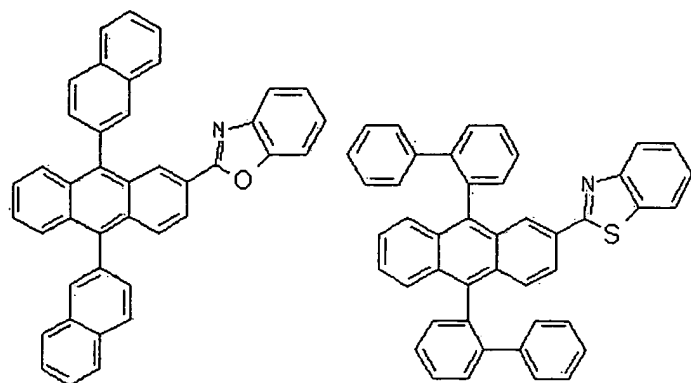
[화학식 3-3] [화학식 3-4]



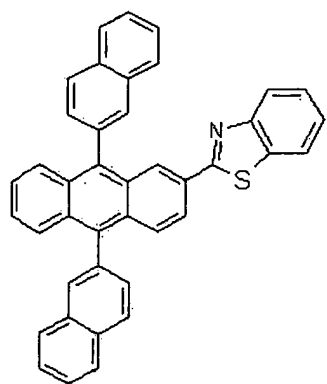
[화학식 3-5] [화학식 3-6]



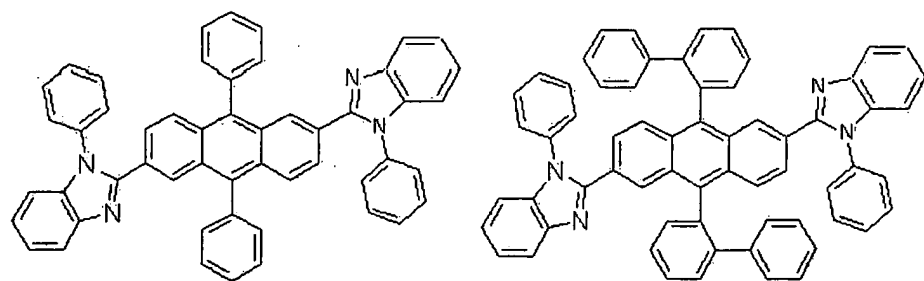
[화학식 3-7] [화학식 3-8]



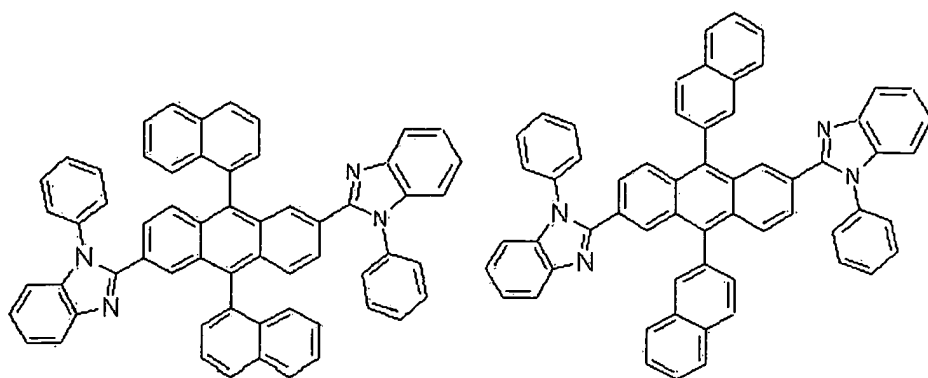
[화학식 3-9]



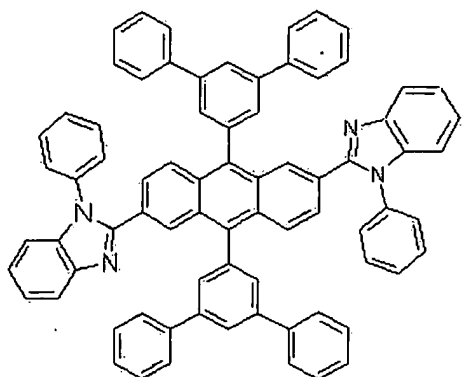
[화학식 4-1] [화학식 4-2]



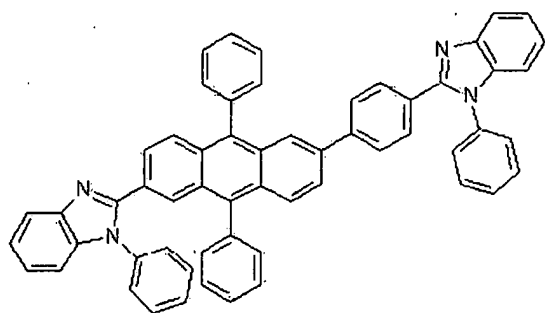
[화학식 4-3] [화학식 4-4]



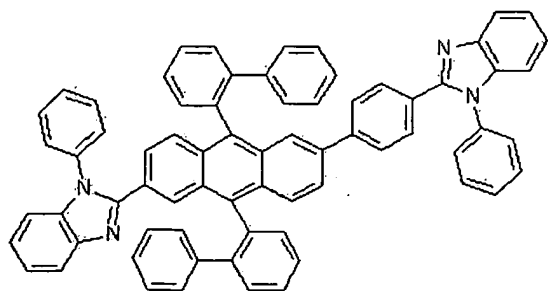
[화학식 4-5]



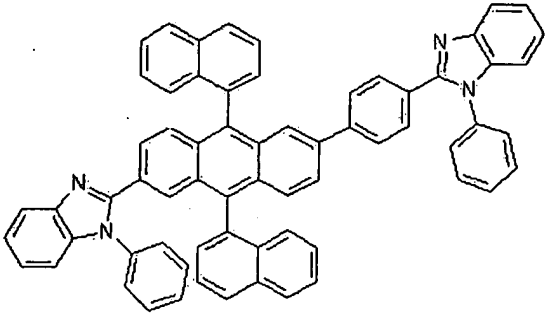
[화학식 5-1]



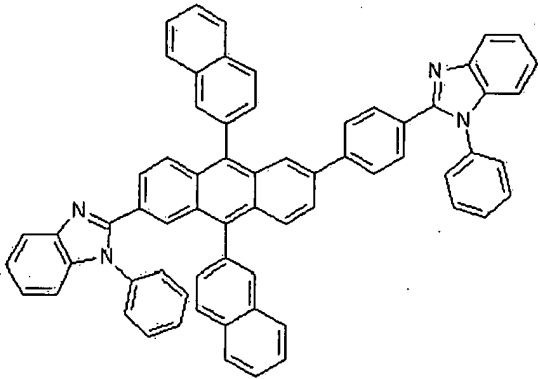
[화학식 5-2]



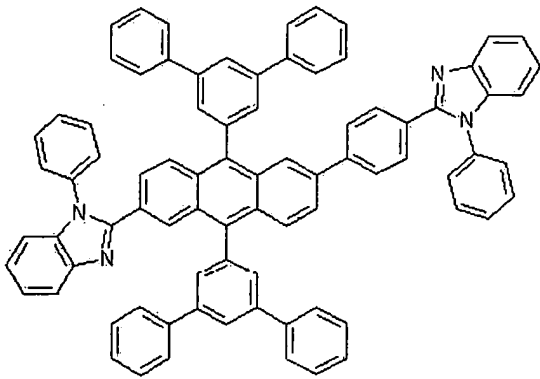
[화학식 5-3]



[화학식 5-4]



[화학식 5-5]



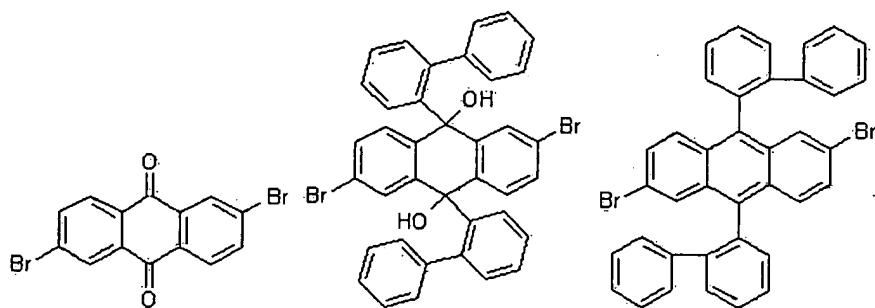
상기에서 제시한 화합물의 예는 단지 본 발명의 이해를 돕는 목적으로 일부만을 제시한 것일 뿐 본 발명이 제공하는 화합물은 이들만으로 국한되지 않는다.

상기 화학식 1, 2, 3, 4, 및 5를 만족하는 화합물의 합성방법과 이를 이용한 유기 전기발광 소자는 이하의 실시예 및 비교예에 의하여 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정되지 않으며, 실시예에 기재되지 않은 상기 화학식 1, 2, 3, 4, 및 5를 만족하는 화합물도 같은 범주 내에서 제조되고, 유기발광 소자의 유기화합물층에 함유되어 적용될 수 있다.

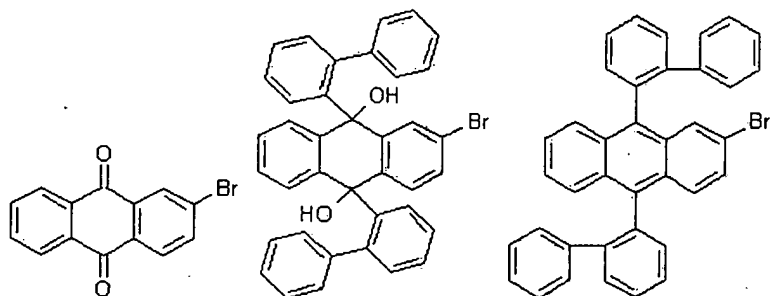
[실시예]

상기 화학식 1 내지 5로 표시되는 화합물의 합성을 위해서 하기 화학식 a 내지 i의 화합물들 중에서 출발물질들을 선택하였으며, 이들의 제조는 하기 제조예 1 내지 9에 나타내었다.

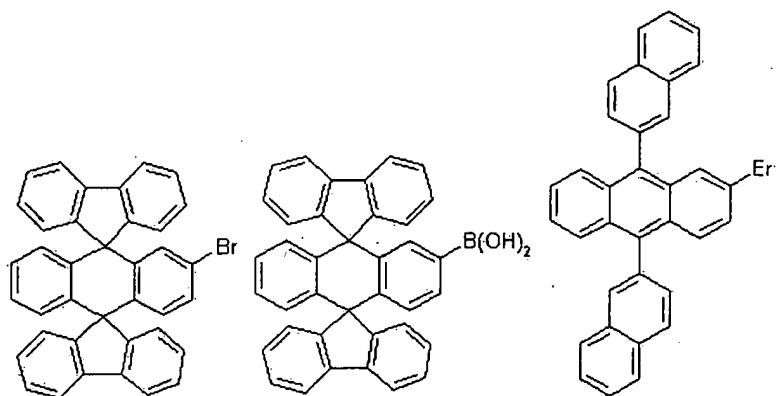
[화학식 a] [화학식 b] [화학식 c]



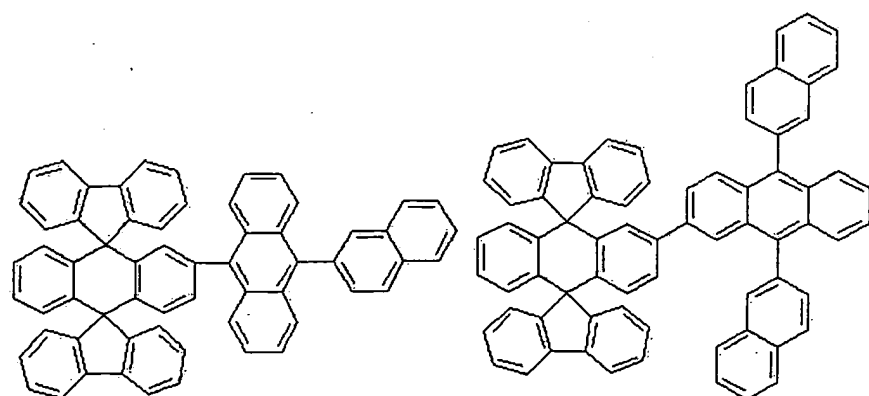
[화학식 d] [화학식 e] [화학식 f]



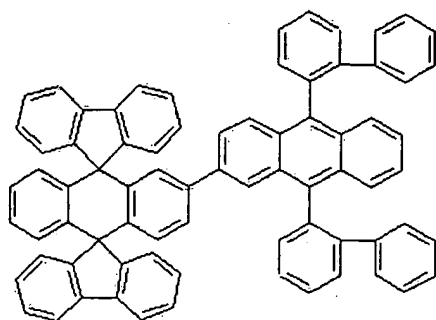
[화학식 g] [화학식 h] [화학식 i]



[화학식 j] [화학식 k]



[화학식 l]



제조예 1

(화학식 a로 표시되는 출발물질의 제조)

2,6-디아미노안트라퀴논(23.8 g, 100 mmol)을 48 중량% 농도의 하이드로젠 브로마이드 수용액에 분산시킨 후, 20 °C에서 나트륨 나이트라이트(NaNO_2 , 14.1 g; 204 mmol)을 천천히 가했다. 기체 발생이 끝난 후 48 중량% 농도의 하이드로젠 브로마이드 수용액(63 ml)에 브롬화구리(CuBr , 29.5 g; 206 mmol)을 녹인 용액을 소량의 에탄올(50 ml)와 함께 천천히 가하였다. 반응물의 온도를 상온까지 서서히 올린 후 한 시간 동안 환류하였다. 상온으로 냉각 후 물을 가해 생성된 침전물을 여과하고 물로 씻은 후 진공 건조하였다. 얻어진 고체를 클로로포름에 녹여 실리카겔을 통과시킨 후 감압하여 용매를 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리한 후 클로로포름으로 재결정하여 연한 노란색의 출발물질인 화학식 a의 화합물(10 g, 수율 27 %)을 얻었다.

이 화합물의 분석결과는 다음과 같다.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), 8.44 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H), 8.18 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.95 (dd, $J = 2.1, 8.0$ Hz, 2H.)

제조예 2

(화학식 b로 표시되는 출발물질의 제조)

질소분위기 하에서 2-브로모 비페닐(8.83 ml, 51.2 mmol)을 정제된 THF(200 ml)에 녹이고 -78 °C로 냉각한 후 터셔리-부틸리튬(60 ml, 1.7 M 펜탄용액)을 천천히 가했다. 동일온도에서 40 분간 교반한 후 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 a의 화합물(7.50 g; 20.5 mmol)을 동일온도에서 가하였다. 냉각용기를 제거한 후 반응물을 상온에서 15 시간동안 교반하였다. 반응 용액을 디에틸 에테르(200 ml)와 2 N 염산용액(200 ml)의 혼합용매에 천천히 가하여주고 40 분간 상온에서 교반하였다. 생성된 침전물을 여과한 후 물과 에틸 에테르로 충분히 씻어주었다. 이 물질을 진공 건조하여 화합물 b로 표시되는 화합물(11.8 g, 수율 85 %)을 얻었다.

제조예 3

(화학식 c로 표시되는 출발물질의 제조)

상기 제조예 2에서 제조된 화학식 b로 표시되는 화합물(4.00 g; 5.93 mmol), 칼륨요오드(9.85 g; 59.3 mmol)과 나트륨 하이포포스파이트 하이드레이트(10.44 g, 119 mmol)의 혼합물을 오르소-디클로로벤젠(600 ml)와 아세트산(80 ml)의 혼합용액에서 24 시간동안 환류하였다. 상온으로 냉각한 후 혼합물을 클로로포름으로 추출하고 무수황산마그네슘으로 수분을 제거한 후 감압하여 용매를 제거하였다. 얻어진 고체를 클로로포름에 녹이고 짧은 실리카겔 컬럼을 통과시킨 후 감압하여 용매를 제거하였다. 이를 노르말-헥산에 분산시켜 교반하고 여과한 후 진공 건조하여 연한 노란색의 화학식 c로 표시되는 화합물(3.3 g, 수율 99 %)을 얻었다.

이 화합물의 분석결과는 다음과 같다.

녹는점 478.1 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.92 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H), 7.46 (t, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.33 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 7.21 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H), 6.88 (dd, $J = 2.1, 8.6$ Hz, 2H), 6.47 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H), 6.22 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H); MS (M^+) 636; Anal. Calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{Br}_2$: C, 71.50; H, 3.47; Br, 25.03. Found: C, 71.90; H, 3.40; Br, 25.7.

제조예 4

(화학식 d로 표시되는 출발물질의 제조)

65 °C에서 아세트니트릴(250 ml)에 브롬화구리(CuBr_2 , 18.0 g, 80.0 mmol)과 터셔리-부틸 나이트라이트(12 ml, 101 mmol)를 분산시키고 교반한 후, 여기에 2-아미노안트라퀴논(15.0 g, 67.2 mmol)을 5 분에 걸쳐 천천히 적가하였다. 기체 발생이 끝나면 반응용액을 상온으로 냉각하고 반응용액을 20 중량% 농도의 염산수용액(1000 ml)에 가하고 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기층을 무수황산마그네슘으로 잔류수분을 제거한 후 감압하여 건조하였다. 컬럼 크로마토그래피로 분리(디클로로메탄 / n-헥산=4/1)하여 연한 노란색의 화학식 d로 표시되는 화합물(14.5 g, 수율 75 %)을 얻었다.

이 화합물의 분석결과는 다음과 같다.

녹는점 207.5 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 8.43 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 8.30 (m, 2H), 8.17 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.91 (dd, J = 1.8, 8.3 Hz, 1H), 7.82 (m, 2H); MS (M^+) 286; Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{BrO}_2$: C, 58.57; H, 2.46; Br, 27.83; O, 11.14. Found: C, 58.88; H, 2.39; Br, 27.80; O, 10.93.

제조예 5

(화학식 e로 표시되는 출발물질의 제조)

질소분위기 하에서 건조된 테트라하이드로 퓨란(100 ml)에 2-브로모비페닐 (9.0 ml, 52 mmol)을 녹이고 -78 °C에서 터셔리-부틸리튬(40 ml, 1.7 M 펜탄용액)을 천천히 가하였다. 동일온도에서 한 시간 동안 교반한 후, 상기 제조예 4에서 제조된 화학식 d로 표시되는 화합물(5.0 g, 17 mmol)을 가하였다. 냉각용기를 제거한 후 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물에 염화암모늄수용액을 가한 후 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 유기층을 무수황산 마그네슘으로 건조하고 용매를 제거하였다. 얻어진 고체를 에탄올에 분산시켜 한 시간 동안 교반한 후 여과하고 깨끗한 에탄올로 씻었다. 건조 후 화학식 e로 표시되는 화합물(9.50 g, 수율 92 %)를 얻었다.

제조예 6

(화학식 f로 표시되는 출발물질의 제조)

질소분위기 하에서 상기 제조예 5에서 제조된 화학식 e로 표시되는 화합물(6.0 g, 10.1 mmol)를 아세트산 300 ml에 분산시킨 후, 칼륨요오드(16.7 g, 101 mmol), 나트륨 하이포 포스파이트 하이드레이트(17.7 g, 201 mmol)을 가하고 3 시간 동안 끓이면서 교반하였다. 상온으로 냉각한 후 여과하고 물과 메탄올로 씻은 후 진공 건조하여 연한 황색의 화학식 f로 표시되는 화합물(5.0 g, 수율 88 %)을 얻었다.

제조예 7

(화학식 g로 표시되는 출발물질의 제조)

아세트산 100 ml에 상기 제조예 5에서 제조된 화학식 e로 표시되는 화합물(9.5 g, 16 mmol)을 분산시키고, 여기에 진한 황산 5 방울을 가하여 3 시간 동안 환류하였다. 상온으로 냉각하고 생성된 고체를 여과하고 깨끗한 아세트산으로 씻은 후 물과 에탄올로 차례로 씻었다. 건조한 후 승화법으로 정제하여 흰색 고체인 화학식 g로 표시되는 화합물(8.0 g, 수율 89 %)을 얻었다.

제조예 8

(화학식 h로 표시되는 출발물질의 제조)

질소분위기 하에서 150 ml의 정제된 THF에 상기 제조예 7에서 제조된 화학식 g로 표시되는 화합물(10 g, 17.9 mmol)을 완전히 녹인 후, -78 °C에서 터셔리-부틸리튬(31.5 ml, 1.7 M 펜탄용액)을 천천히 가하였다. 동일 온도에서 한 시간 동안 교반한 후 트리메틸보레이트(8 ml, 71.5 mmol)을 가하였다. 냉각 용기를 제거하고 반응 혼합물을 3 시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응 혼합물에 2 N 염산수용액(100 ml)를 가하고 1.5 시간 동안 상온에서 교반하였다. 생성된 침전물을 거르고 물과 에틸에테르로 차례로 씻은 후 진공 건조하였다. 건조후 에틸에테르에 분산시켜 두 시간 동안 교반한 후 여과하고 건조하여 흰색의 화학식 h로 표시되는 화합물(7.6 g, 수율 81 %)을 얻었다.

제조예 9

(화학식 i로 표시되는 출발물질의 제조)

질소분위기 하에서 건조된 테트라하이드로 퓨란(100 ml)에 2-브로모나프탈렌 (11g, 53.12 mmol)을 녹이고, -78 °C에서 터셔리-부틸리튬(46.87 ml, 1.7 M 펜탄용액)을 천천히 가하였다. 동일온도에서 한 시간 동안 교반한 후 상기 제조에 4에서 제조된 화학식 d로 표시되는 화합물(6.36g, 22 mmol)을 가하였다. 냉각용기를 제거한 후 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물에 염화암모늄수용액을 가한 후 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 유기 층을 무수황산 마그네슘으로 건조하고 용매를 제거하였다. 얻어진 혼합물에 에틸에테르 소량으로 녹인 후 석유에테르를 가하여 수 시간 동안 교반시켜 고체화합물을 얻었다. 여과 한 후 진공 건조하여 순수하지 않은 디나프틸디알콜(11.2 g, 수율 93 %)를 얻었다.

질소분위기 하에서 디나프틸디알콜(11.2g, 20.5 mmol)를 아세트산 200 ml에 분산시킨 후, 칼륨요오드(34 g, 210 mmol), 나트륨 하이포 포스파이트 하이드레이트(37 g, 420 mmol)을 가한 후 3 시간 동안 끓이면서 교반하였다. 상온으로 냉각한 후 여과하고 물과 메탄올로 씻은 후 진공 건조하여 연한 황색의 화학식 i로 표시되는 화합물(7.2 g, 수율 64 %)을 얻었다.

실시예 1

(화학식 2-3으로 표시되는 화합물의 제조)

4-브로모페닐알데하이드(41.6 g, 225 mmol)와 1,3-프로판디올(16.31 ml, 225 mmol)을 톨루엔 500 ml에 녹인 후, 파라-톨루엔술폰산 1 g을 넣고 물을 제거하면서 이틀동안 환류시켰다. 반응물에 에테르 100 ml를 가해 묶힌 후, 물 100 ml를 붓고 추출하였다. 유기 용매를 제거하여 얻은 액체를 컬럼 크로마토그래피로 분리하고 얻어진 액체에 석유에테르로 결정을 형성시켜 4-브로모페닐아세탈을 흰색고체로 얻었다(45 g, 수율 85 %).

4-브로모페닐아세탈(5.00 g, 20.6 mmol)에 정제한 THF 100 ml를 넣고 완전히 녹인 후 -78 °C로 반응온도를 낮추었다. 여기에 터셔리-부틸리튬(1.7 M 펜탄용액, 24.2 ml, 41.1 mmol)을 천천히 주입한 후 1 시간 동안 교반하였다. 트라이메틸보레이트(7 ml)을 -78 °C에서 천천히 주입한 후, 반응 온도를 서서히 올려 3 시간 동안 실온에서 교반하였다.

2 N 염산 수용액 200 ml에 상기 반응물을 붓고 1 시간 동안 교반한 후 여과 하고, 물, 및 석유에테르로 씻어준 후 건조시켜 흰색 4-포밀페닐보로닉산(2.5 g, 수율 58 %)을 얻었다.

상기 제조에 3에서 제조된 화학식 c로 표시되는 화합물(0.4 g, 1.42 mmol)과 4-포밀페닐보로닉산(1.1 g, 5.29 mmol)을 2 N 탄산칼륨 수용액 10 ml와 톨루엔 30 ml의 용액에 넣고 교반하면서 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.16 g, 0.14 mmol)을 넣고 3 일 동안 환류하였다. 톨루엔층을 추출한 후 물로 씻고 무수 마그네슘황산으로 건조시킨 후 실리카겔 층을 통과시키고 용매를 제거하여 고체 화합물을 얻었다. 고체화합물을 에탄올 40 ml로 씻어 준 후 여과하고 클로로포름으로 재결정시켜 디알데하이드(40 mg, 수율 36 %)를 얻었다.

디알데하이드(120 mg, 0.22 mmol)와 N-페닐-1,2-페닐렌디아민(82 mg, 0.45 mmol)을 톨루엔 20 ml와 초산 10 ml에 넣고 2 일간 환류하고 실온으로 온도를 내려 형성된 고체를 여과한 후 에탄올로 씻어 주었다. 얻어진 고체를 클로로포름 100 ml로 씻고 여과하여 깨끗한 화학식 2-3으로 표시되는 화합물(120 mg, 수율 55 %)을 얻었다.

이 화합물의 분석결과는 다음과 같다.

녹는점 395.0 °C; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 7.88(2H), 7.62(2H), 7.66-7.60 (10H), 7.55-7.44(15H), 7.40(2H), 7.38-30(9H), 6.95(6H), 6.83(4H); MS $[\text{M}+\text{H}]$ 1019.

실시예 2

(화학식 1-2로 표시되는 화합물의 제조)

상기 제조에 6에서 제조된 화학식 f로 표시되는 화합물(1.00 g, 1.79 mmol)과 4-포밀페닐보로닉산(0.74 g, 3.57 mmol)을 2 N 탄산칼륨 수용액 20 ml와 톨루엔 40 ml의 용액에 넣고 교반하면서 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.20 g, 0.18 mmol)을 넣고 3 일 동안 환류하였다. 톨루엔층을 추출한 후 물로 씻고 무수 마그네슘황산으로 건조시킨 후 실리카겔 층을 통과시키고 용매를 제거하여 고체 화합물을 얻었다. 에탄올 100 ml로 씻어준 후 여과하고 에틸 아세테이트로 재결정시켜 안트라센 페닐알데하이드 (330 mg, 수율 31 %)를 얻었다.

안트라센 페닐알데하이드(0.33 g, 0.56 mmol)과 N-페닐-1,2-페닐렌디아민 (0.11 g, 0.56 mmol)에 톨루엔 40 ml와 초산 10 ml을 넣고 환류하였다. 2 일간 반응시킨 후 실온으로 온도를 내려 형성된 고체를 여과하고 에탄올과 클로로포름으로 씻고 여과하여 화학식 1-2로 표시되는 화합물(120 mg, 수율 55 %)을 얻었다.

이 화합물의 분석결과는 다음과 같다.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.89(1H), 7.75(1H), 7.62-7.29 (24H), 6.98- 6.76(12H); MS $[\text{M} + \text{H}]$ 751.

실시예 3

(화학식 1-4로 표시되는 화합물의 제조)

상기 제조예 9에서 제조된 화학식 i로 표시되는 화합물(4.0 g, 7.85 mmol)와 4-포밀페닐보로닉산(3.53 g, 23.6 mmol)을 2 N 탄산칼륨 수용액 20 ml와 톨루엔 60 ml의 용액에 넣고 교반하면서 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.27 g, 0.23 mmol)을 넣고 3 일 동안 환류하였다. 톨루엔층을 추출한 후 물로 씻고 무수 마그네슘황산으로 건조시킨 후 실리카겔 층을 통과시키고 용매를 제거하여 고체 화합물을 얻었다. 에탄올 100 ml로 씻어준 후 여과하고 에틸 아세테이트로 재결정시켜 안트라센 페닐알데하이드 (2g, 수율 47.6 %)를 얻었다.

안트라센 페닐알데하이드(2 g, 3.74 mmol)과 N-페닐-1,2-페닐렌디아민 (0.69 g, 3.74 mmol)에 톨루엔 40 ml와 초산 10 ml를 넣고 환류하였다. 2 일간 반응시킨 후 실온으로 온도를 내려 형성된 고체를 여과하고 에탄올과 클로로포름으로 씻고 여과하여 화학식 1-4로 표시되는 화합물(1.3g, 수율 49.7 %)을 얻었다.

이 화합물의 분석결과는 다음과 같다.

녹는점 352.0 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 8.28(s, 2H), 8.14(d, 2H), 7.99(t, 4H), 7.81(t, 4H), 7.62(m, 4H), 7.53(d, 2H), 7.45(m, 4H), 7.32-7.26(m, 6H), 7.22(s, 6H); MS $[\text{M} + \text{H}]$ 699.

실시예 4

(화학식 2-4로 표시되는 화합물의 제조)

질소분위기 하에서 2-브로모 나프탈렌(5.78 g, 28.0 mmol)을 정제된 THF(40 ml)에 녹이고 -78 $^{\circ}\text{C}$ 로 냉각한 후 터셔리-부틸리튬(21 ml, 1.7 M 펜탄용액)을 천천히 가하였다. 동일온도에서 40 분간 교반한 후 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 a로 표시되는 화합물(2.93 g, 8.00 mmol)을 동일온도에서 가하였다. 냉각용기를 제거한 후 반응물을 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 반응 용액에 암모늄클로라이드용액(40 ml)를 천천히 가하여 주고 40 분간 상온에서 교반하였다. 생성된 침전물을 여과한 후 물과 석유에테르로 충분히 씻어주었다. 이 물질을 진공 건조하여 디알콜(4.10 g, 수율 82 %)를 얻었다.

디알콜(4.10 g, 6.59 mmol), 칼륨요오드(10.94 g, 65.9 mmol)과 나트륨 하이포포스파이트 하이드레이트(11.6 g, 13.18 mmol)의 혼합물을 아세트산(200 ml)에서 24 시간 동안 환류하였다. 상온으로 내각하고 여과한 다음 아세트산, 물, 석유에테르로 차례로 씻은 후 건조하여 2,6-디브로모-9,10-디나프탈렌-2-일-안트라센 (3.15 g, 수율 81 %)을 얻었다.

2,6-디브로모-9,10-디나프탈렌-2-일-안트라센 (3.15 g, 5.35 mmol)와 4-포밀페닐보로닉산(2.81 g, 18.7 mmol)을 2 N 탄산칼륨 수용액 20 ml와 톨루엔 100 ml의 용액에 넣고 교반하면서 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.25 g, 0.22 mmol)을 넣고 15 시간 동안 환류하였다. 톨루엔층을 추출한 후 물로 씻고 무수 마그네슘황산으로 건조시킨 후 판 크로마토그래피로 분리하여 디나프틸 안트라센 페닐디알데하이드(2.77 g, 수율 81 %)를 얻었다.

상기 디나프틸 안트라센 페닐디알데하이드(2.77 g, 4.34 mmol)과 N-페닐-1,2-페닐렌디아민(2.00 g, 10.9 mmol)에 톨루엔 120 ml와 초산 60 ml를 넣고 환류하였다. 15 시간 동안 반응시킨 후 망간옥사이드(1.51 g, 17.4 mmol)를 넣고 2 시간 동안 반응을 더 시킨 후 실온으로 온도를 내려 형성된 고체를 여과하고 에탄올과 클로로포름으로 씻고 여과하여 화학식 2-4로 표시되는 화합물(1.52 g, 수율 55 %)을 얻었다. 이 화합물의 녹는점은 487.4 $^{\circ}\text{C}$ 이다.

실시예 5

(화학식 1-14로 표시되는 화합물의 제조)

9,10-비스-비페닐-2-일-2,6-디브로모안트라센(1.00 g, 3.55 mmol)과 4-포밀페닐보로닉산(0.81 g, 3.90 mmol)을 2 N 탄산칼륨 10 ml와 톨루엔 30 ml의 용액에 넣고 교반하면서 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.10 g, 0.09 mmol)을 넣고 2 일 동안 환류하였다.

톨루엔층을 추출한 후 물로 씻고 무수 마그네슘황산으로 건조시킨 후 용매를 제거하고 관 크로마토그래피로(CHCl_3 / HEX =1/2) 분리하여 원하는 4-(9,10-비스-비페닐-2-일-6-브로모-안트라센-2-일)-벤즈알데하이드 0.8 g 합성하였다(수율 34 %).

상기에서 4-(9,10-비스-비페닐-2-일-6-브로모-안트라센-2-일)-벤즈알데하이드(0.80 g, 1.20 mmol)과 N-페닐-1,2-페닐렌디아민(0.22 g, 1.20 mmol)에 톨루엔 50 ml와 초산 10 ml를 넣고 환류하였다. 2 일간 반응시킨 후 실온으로 온도를 내려 형성된 고체를 여과하고 관 크로마토그래피로 분리한 후 에탄올과 클로로포름으로 재결정하여 화학식 1-14로 표시되는 화합물(0.45 g, 수율 45 %)을 합성하였다.

이 화합물의 분석결과는 다음과 같다.

녹는점 417.7 °C; MS $[\text{M}+\text{H}]$ 1231.

실시예 6

(화학식 3-2로 표시되는 화합물의 제조)

9,10-디옥소-9,10-디하이드로-안트라센-2-카바알데하이드(1.63 g, 6.9 mmol)에 1.27 g(6.9 mmol)의 N-페닐-1,2-페닐렌디아민(1.27 g, 6.90 mmol)을 톨루엔 80 ml와 아세트산 10 ml를 넣고 12 시간 동안 환류시켰다. 용매를 제거시키고 에탄올을 부어 결정화시킨 후 여과하여 벤조이미다졸 화합물(2-(1-페닐-1H-벤조이미다졸-2-일)-안트라퀴논, 1.14 g, 수율 41 %)을 얻었다.

2-브로모비페닐(1.46 g, 1.1 ml, 6.25 mmol)을 테트라하이드로퓨란(50 ml)에 녹이고 터셔리-부틸리튬(8.3 ml, 1.5 M 펜탄용액)을 -78 °C에서 천천히 가하여 반응시켰다. 이 반응물에 상기에서 합성한 2-(1-페닐-1H-벤조이미다졸-2-일)-안트라퀴논(1.00 g, 2.50 mmol)을 천천히 가한 후 실온에서 4 시간 동안 교반시켰다. 2 N 염산 용액과 에틸에테르 혼합물에 반응물을 부어 1 시간 동안 교반시켰다. 고체 화합물을 여과시킨 후 건조시켜 9,10-비스[비페닐-2-일-2-(1-페닐-1H-벤조이미다졸-2-일)]-9,10-디하이드로-안트라센-9,10-디알(1.00 g, 수율 57 %)을 얻었다.

질소분위기 하에서 디알콜(0.70 g, 1.00 mmol)를 아세트산 60 ml에 분산시킨 후 칼륨요오드(1.66 g, 10 mmol), 나트륨 하이포 포스파이트 하이드레이트(1.66 g, 18.9 mmol)를 가한 후 3 시간 동안 끓이면서 교반하였다. 상온으로 냉각한 후 여과하고 물과 메탄올로 씻은 후 진공 건조하여 연한 황색의 화학식 3-2로 표시되는 화합물(0.45 g, 수율 67 %)을 얻었다.

이 화합물의 분석결과는 다음과 같다.

녹는점 270.0 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.86(d, 1H), 7.75(dd, 1H), 7.70(s, 1H), 7.63-7.48(m, 8H), 7.42-7.0(m, 12H), 6.92-6.81(m, 9H), 6.63(d, 2H); MS $[\text{M}+\text{H}]$ 675.

실시예 7

(유기 발광 소자의 제조)

ITO(indium tin oxide)가 1500 Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 사용한 세제는 피셔(Fischer Co.)사의 제품을 사용하였으며, 밀리포어(Millipore Co.)사 제품의 필터(Filter)로 2차로 걸러진 증류수를 사용하였다. ITO를 30 분간 세척한 후 증류수로 2 회 반복하여 초음파 세척을 10 분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시켰다. 또한 산소플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5 분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송시켰다.

이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌(hexanitride hexaazatriphenylene)을 500 Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하였다. 그 위에 정공을 이송하는 물질인 NPB(600 Å)를 진공 증착한 후 발광층 역할을 하는 상기 화학식 j로 표시되는 화합물을 100 Å의 두께로 진공 증착하였다. 발광층 위에 전자의 주입 및 이송 역할을 하는 상기의 화학식 1-2의 화합물을 200 Å의 두께로 진공 증착하여 유기물층의 박막 형성을 완료하였다. 상기 전자주입 및 수송층 위에 순차적으로 5 Å의 두께로 리튬 플루라이드(LiF)와 2500 Å의 두께의 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다. 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 1 Å/sec를 유지하였고 리튬플루라이드는 0.2 Å/sec, 알루미늄은 3~7 Å/sec의 증착속도를 유지하였다.

상기에서 제조된 전기 유기발광 소자에 4.04 V의 순방향 전계를 가한 결과, 10 mA/cm²의 전류밀도에서 1931 CIE color coordinate 기준으로 $x = 0.16$, $y = 0.11$ 에 해당하는 184 nit 밝기의 청색 스펙트럼이 관찰되었다.

실시예 8

(유기 발광 소자의 제조)

상기 실시예 7에서와 같이 준비된 ITO 투명 전극위에 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌(hexanitride hexaazatriphenylene)을 500 Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하였다. 그 위에 정공을 이송하는 물질인 NPB(600 Å)를 진공증착한 후 발광층역할을 하는 상기 화학식 l로 표시되는 화합물을 200 Å의 두께로 진공 증착하였다. 발광층 위에 전자의 주입 및 이송역할을 하는 상기 화학식 2-2로 표시되는 화합물을 200 Å의 두께로 진공 증착하여 유기물층의 박막 형성을 완료하였다. 상기 전자주입 및 수송층위에 순차적으로 5 Å의 두께로 리튬 플루라이드(LiF)와 2500 Å의 두께의 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다. 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 1 Å/sec를 유지하였고 리튬플루라이드는 0.2 Å/sec, 알루미늄은 3~7 Å/sec의 증착속도를 유지하였다.

상기에서 제조된 전기 유기발광 소자에 4.63 V의 순방향 전계를 가한 결과, 10 mA/cm²의 전류밀도에서 1931 CIE color coordinate 기준으로 $x = 0.16$, $y = 0.19$ 에 해당하는 226 nit 밝기의 청색 스펙트럼이 관찰되었다.

실시예 9

(유기 발광 소자의 제조)

상기 실시예 7에서와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌(hexanitride hexaazatriphenylene)을 500 Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하였다. 그 위에 정공을 이송하는 물질인 NPB(600 Å)를 진공 증착한 후 발광층역할을 하는 상기 화학식 j로 표시되는 화합물을 200 Å의 두께로 진공 증착하였다. 발광층 위에 전자의 주입 및 이송역할을 하는 상기 화학식 1-4로 표시되는 화합물을 200 Å의 두께로 진공 증착하여 유기물층의 박막 형성을 완료하였다. 상기 전자주입 및 수송층위에 순차적으로 5 Å의 두께로 리튬 플루라이드(LiF)와 2500 Å의 두께의 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다. 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 1 Å/sec를 유지하였고 리튬플루라이드는 0.2 Å/sec, 알루미늄은 3~7 Å/sec의 증착속도를 유지하였다.

상기에서 제조된 전기 유기발광 소자에 6.16 V의 순방향 전계를 가한 결과, 10 mA/cm²의 전류밀도에서 1931 CIE color coordinate 기준으로 $x = 0.16$, $y = 0.12$ 에 해당하는 175 nit 밝기의 청색 스펙트럼이 관찰되었다.

실시예 10

(유기 발광 소자의 제조)

상기 실시예 7에서와 같이 준비된 ITO 투명 전극위에 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌(hexanitride hexaazatriphenylene)을 500 Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하였다. 그 위에 정공을 이송하는 물질인 NPB(600 Å)를 진공증착한 후 발광층역할을 하는 상기 화학식 k로 표시되는 화합물을 200 Å의 두께로 진공 증착하였다. 발광층 위에 전자의 주입 및 이송역할을 하는 상기 화학식 3-2로 표시되는 화합물을 200 Å의 두께로 진공 증착하여 유기물층의 박막 형성을 완료하였다. 상기 전자주입 및 수송층위에 순차적으로 5 Å의 두께로 리튬 플루라이드(LiF)와 2500 Å의 두께의 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다. 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 1 Å/sec를 유지하였고 리튬플루라이드는 0.2 Å/sec, 알루미늄은 3~7 Å/sec의 증착속도를 유지하였다.

상기에서 제조된 전기 유기발광 소자에 5.17 V의 순방향 전계를 가한 결과, 10 mA/cm²의 전류밀도에서 1931 CIE color coordinate 기준으로 $x = 0.16$, $y = 0.17$ 에 해당하는 124 nit 밝기의 청색 스펙트럼이 관찰되었다.

발명의 효과

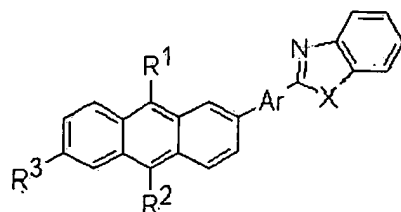
본 발명의 신규의 물질은 전계 발광 소자인 유기 박막 전계 발광(유기 EL; organic electroluminescence) 소자의 유기화합물층에 함유되어 발광 효율과 수명의 향상 및 저전압구동을 실현할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,

R¹, 및 R²는 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 방향족복소환 혹은 방향족환 집합으로부터 유도된 기이고, 동시에 R¹, 및 R²가 수소원자일 수는 없으며,

Ar은 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 또는 방향족복소환 혹은 방향족환 집합으로부터 유도된 기이며,

R³는 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 지방족 탄화수소, 치환된 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 또는 방향족 복소환 혹은 방향족환 집합이며,

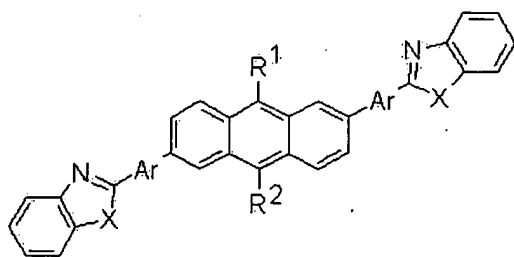
X는 NR⁴, 유황원자, 또는 산소원자이며,

상기 R⁴는 수소원자, 탄소수 1 내지 7의 알킬기 또는 지방족 탄화수소, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 또는 방향족 복소환 혹은 방향족환 집합으로부터 유도된 기이다.

청구항 2.

하기 화학식 2로 표시되는 화합물:

[화학식 2]



상기 화학식 2의 식에서,

R¹, 및 R²는 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 방향족복소환 혹은 방향족환 집합으로부터 유도된 기이고, 동시에 R¹, 및 R²가 수소원자일 수는 없으며,

각각의 Ar은 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 또는 방향족복소환 혹은 방향족환 집합으로부터 유도된 기이며,

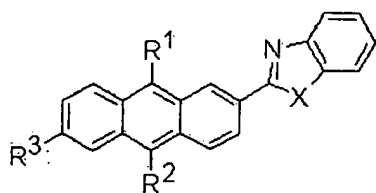
각각의 X는 NR⁴, 유황원자, 또는 산소원자이며,

상기 R⁴는 수소원자, 탄소수 1 내지 7의 알킬기 또는 지방족 탄화수소, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 또는 방향족 복소환 혹은 방향족환 집합으로부터 유도된 기이다.

청구항 3.

하기 화학식 3으로 표시되는 화합물:

[화학식 3]



상기 화학식 3의 식에서,

R^1 , 및 R^2 는 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 방향족복소환 혹은 방향족환 집합으로부터 유도된 기이고, 동시에 R^1 , 및 R^2 가 수소원자일 수는 없으며,

R^3 는 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 지방족 탄화수소, 치환된 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 또는 방향족 복소환 혹은 방향족환 집합이며,

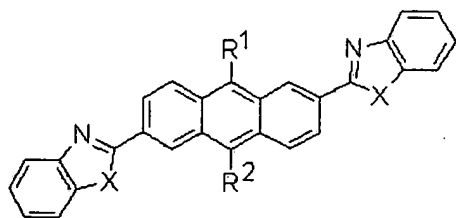
X는 NR^4 , 유황원자, 또는 산소원자이며,

상기 R^4 는 수소원자, 탄소수 1 내지 7의 알킬기 또는 지방족 탄화수소, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 또는 방향족 복소환 혹은 방향족환 집합으로부터 유도된 기이다.

청구항 4.

하기 화학식 4로 표시되는 화합물:

[화학식 4]



상기 화학식 4의 식에서,

R^1 , 및 R^2 는 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 방향족복소환 혹은 방향족환 집합으로부터 유도된 기이고, 동시에 R^1 , 및 R^2 가 수소원자일 수는 없으며,

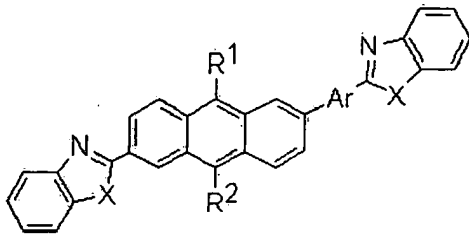
각각의 X는 NR^4 , 유황원자, 또는 산소원자이며,

상기 R^4 는 수소원자, 탄소수 1 내지 7의 알킬기 또는 지방족 탄화수소, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 또는 방향족 복소환 혹은 방향족환 집합으로부터 유도된 기이다.

청구항 5.

하기 화학식 5로 표시되는 화합물:

[화학식 5]



상기 화학식 5의 식에서,

R¹, 및 R²는 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 방향족복소환 혹은 방향족환 집합으로부터 유도된 기이고, 동시에 R¹, 및 R²가 수소원자일 수는 없으며,

Ar은 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 또는 방향족복소환 혹은 방향족환 집합으로부터 유도된 기이며,

R³는 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 지방족 탄화수소, 치환된 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 또는 방향족 복소환 혹은 방향족환 집합이며,

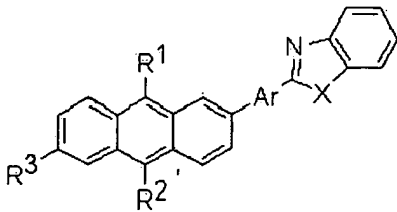
X는 NR⁴, 유황원자, 또는 산소원자이며,

상기 R⁴는 수소원자, 탄소수 1 내지 7의 알킬기 또는 지방족 탄화수소, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 또는 방향족 복소환 혹은 방향족환 집합으로부터 유도된 기이다.

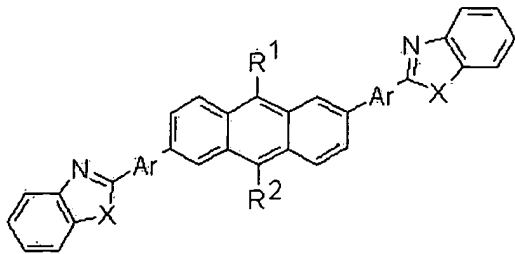
청구항 6.

하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 유기화합물을 함유하는 유기화합물층을 포함하는 유기 발광 소자:

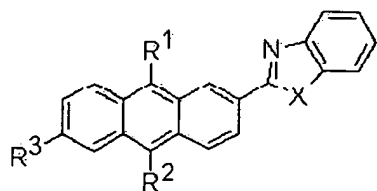
[화학식 1]



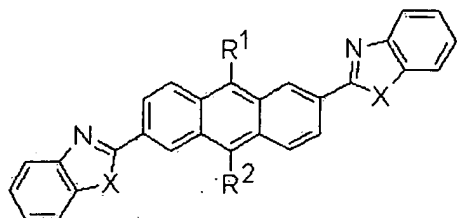
[화학식 2]



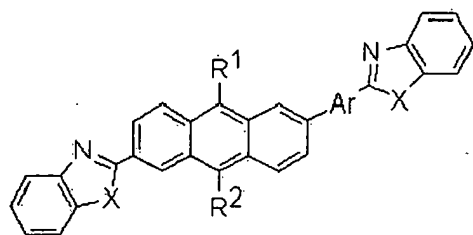
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 1, 2, 3, 4, 및 5의 식에서,

R¹, 및 R²는 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 방향족복소환 혹은 방향족환 집합으로부터 유도된 기이고, 동시에 R¹, 및 R²가 수소원자일 수는 없으며,

Ar은 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 또는 방향족복소환 혹은 방향족환 집합으로부터 유도된 기이며,

R³는 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 지방족 탄화수소, 치환된 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 또는 방향족 복소환 혹은 방향족환 집합이며,

X는 NR⁴, 유황원자, 또는 산소원자이며,

상기 R⁴는 수소원자, 탄소수 1 내지 7의 알킬기 또는 지방족 탄화수소, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐, 안트라센, 또는 방향족 복소환 혹은 방향족환 집합으로부터 유도된 기이다.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

상기 유기화합물층이 정공을 주입하는 양극과 전자를 주입하는 음극 사이에 적어도 하나가 위치되는 유기 발광 소자.

청구항 8.

제 6 항에 있어서,

상기 유기화합물층이 전자 주입 및 수송 기능을 가지는 전자 주입 및 수송 층인 유기 발광 소자.

청구항 9.

제 6 항에 있어서,

상기 유기화합물층이 전자 주입 및 발광 기능을 가지는 전자 주입 및 발광 층인 유기 발광 소자.

청구항 10.

제 6 항에 있어서,

상기 유기화합물층이 전자 수송 및 발광 기능을 가지는 전자 수송 및 발광 층인 유기 발광 소자.

청구항 11.

제 6 항에 있어서,

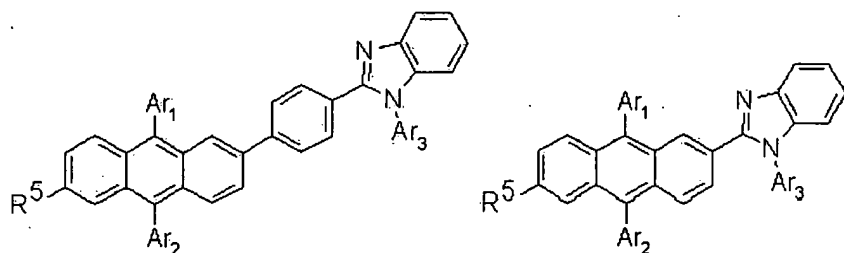
상기 유기 발광 소자가 아래로부터 기판, 양극, 정공주입층, 정공수송층, 유기발광층, 전자수송층, 및 음극을 포함하며, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물, 및 상기 화학식 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 유기화합물이 상기 유기발광층, 및 전자수송층 중의 적어도 어느 한 층에 함유되는 유기 발광 소자.

청구항 12.

제 6 항에 있어서,

상기 유기화합물층이 하기 화학식 1a, 또는 화학식 3a의 화합물을 함유하는 유기 발광 소자:

[화학식 1a] [화학식 3a]



상기 화학식 1a, 및 화학식 3a의 식에서,

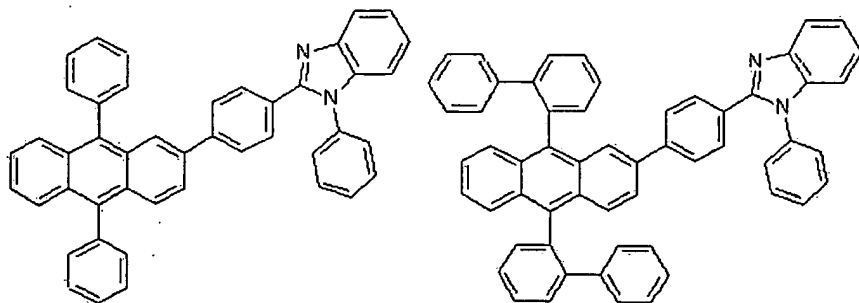
Ar₁, Ar₂, 및 Ar₃는 각각 독립적으로 또는 동시에, 벤젠, 나프탈렌, 바이페닐등의 방향족 탄화수소를 나타내고, R⁵는 수소원자 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 방향족 탄화수소 또는 이형고리화합물이다.

청구항 13.

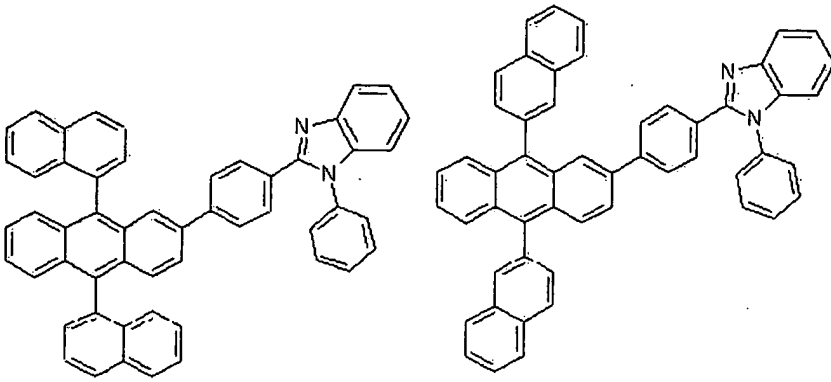
제 6 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-16의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인 유기 발광 소자:

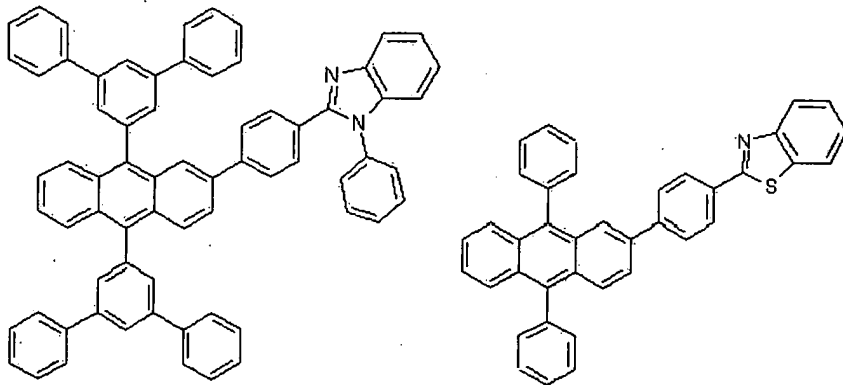
[화학식 1-1] [화학식 1-2]



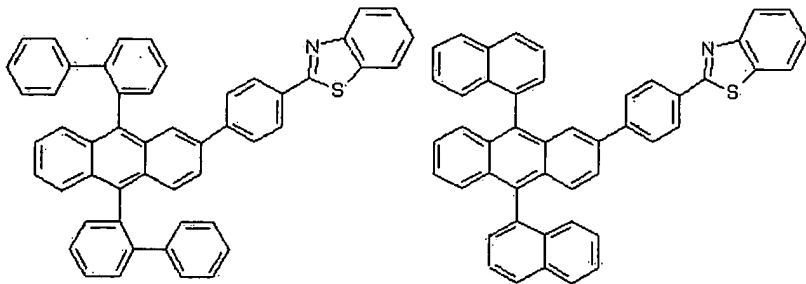
[화학식 1-3] [화학식 1-4]



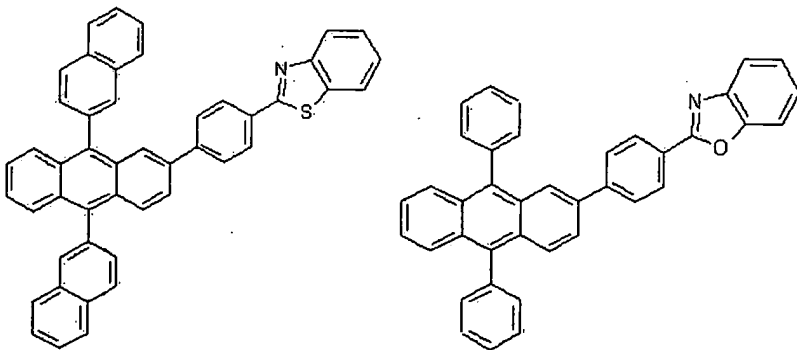
[화학식 1-5] [화학식 1-6]



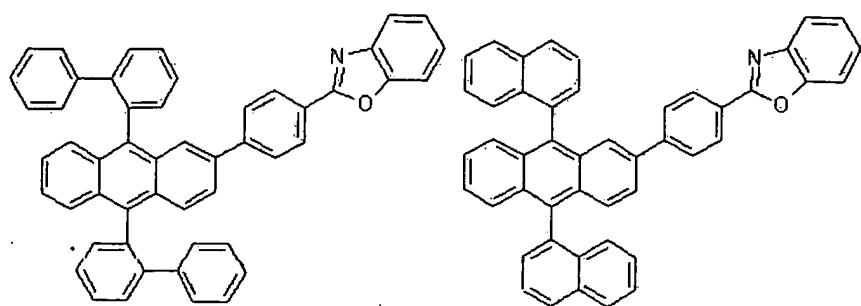
[화학식 1-7] [화학식 1-8]



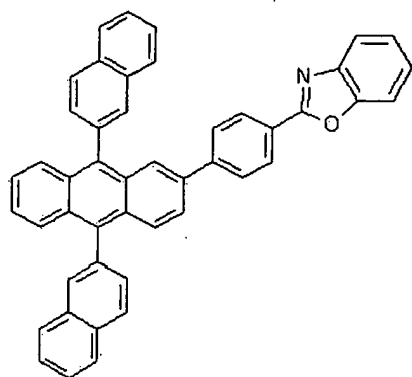
[화학식 1-9] [화학식 1-10]



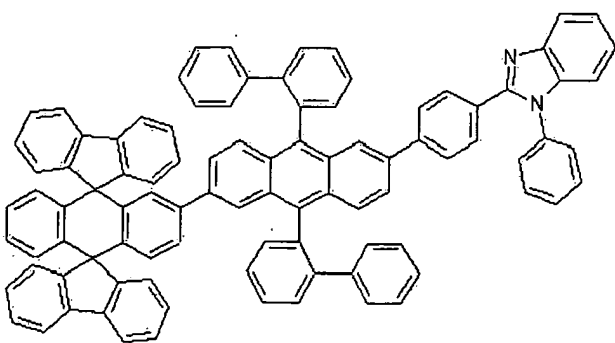
[화학식 1-11] [화학식 1-12]



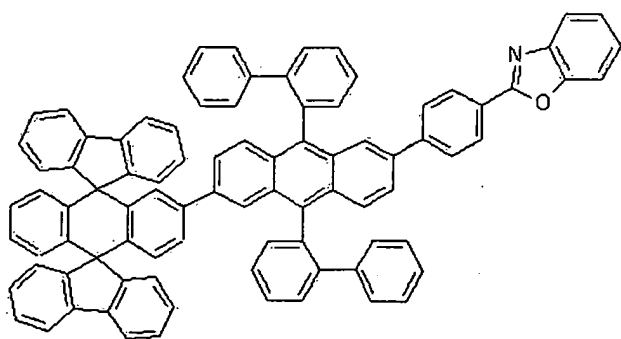
[화학식 1-13]



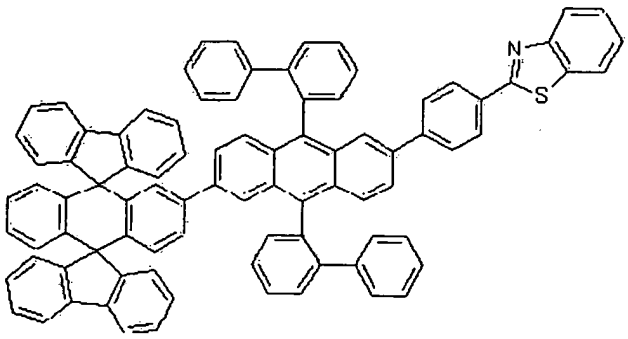
[화학식 1-14]



[화학식 1-15]



[화학식 1-16]

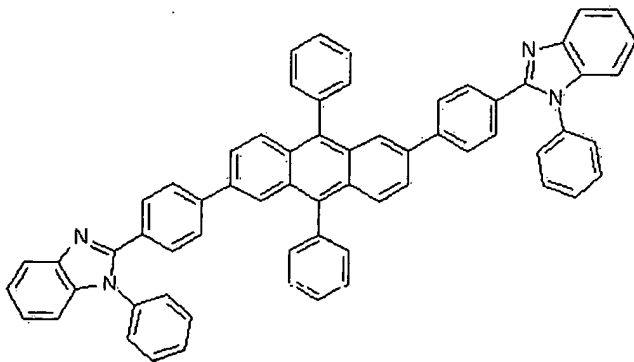


청구항 14.

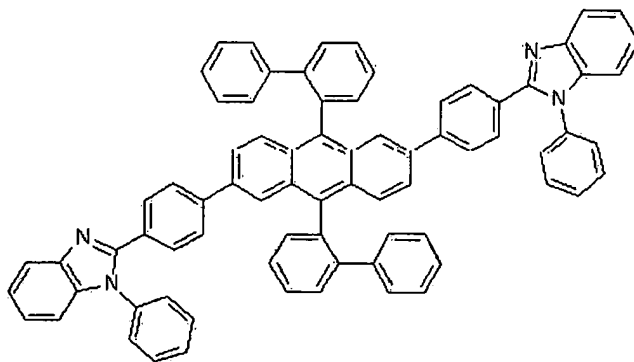
제 6 항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물이 하기 화학식 2-1 내지 화학식 2-5의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인 유기 발광 소자:

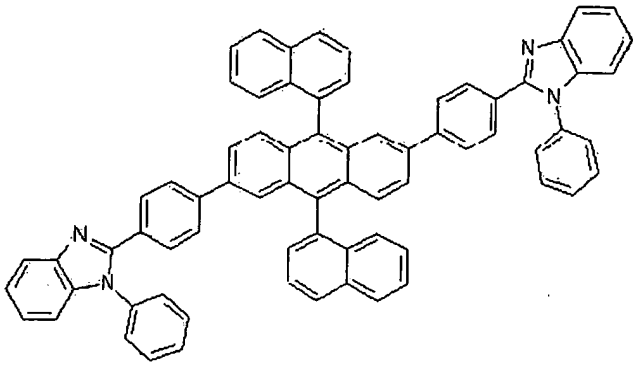
[화학식 2-1]



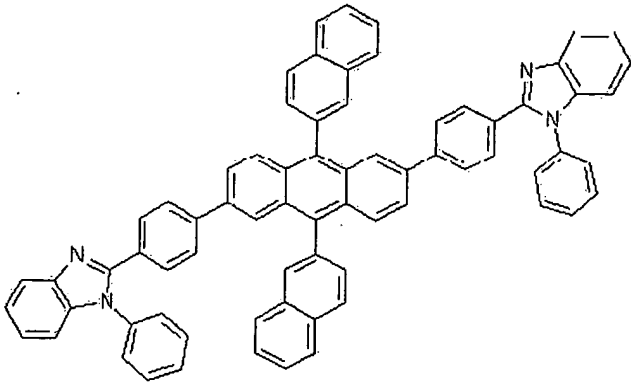
[화학식 2-2]



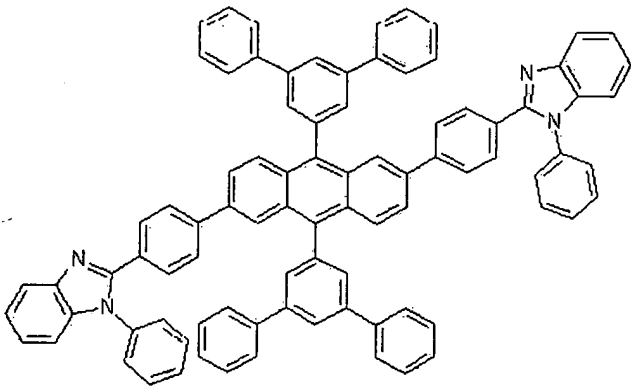
[화학식 2-3]



[화학식 2-4]



[화학식 2-5]

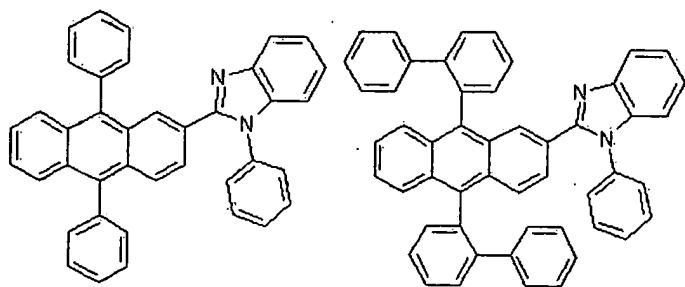


청구항 15.

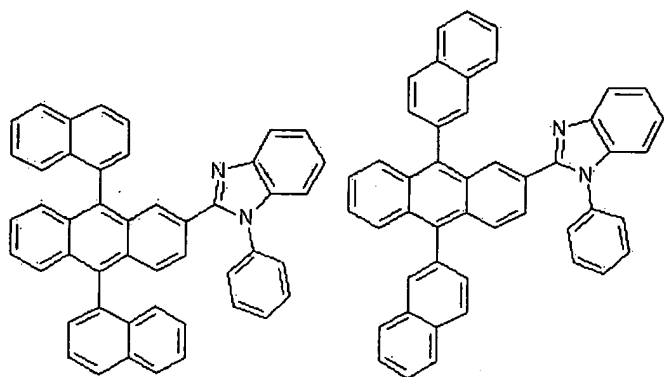
제 6 항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 화합물이 하기 화학식 3-1 내지 화학식 3-9의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인 유기 발광 소자:

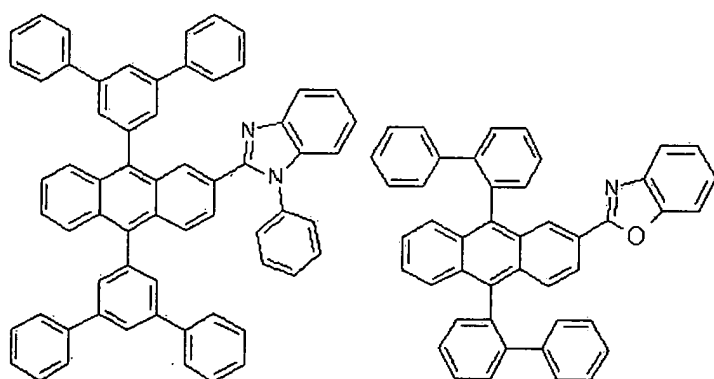
[화학식 3-1] [화학식 3-2]



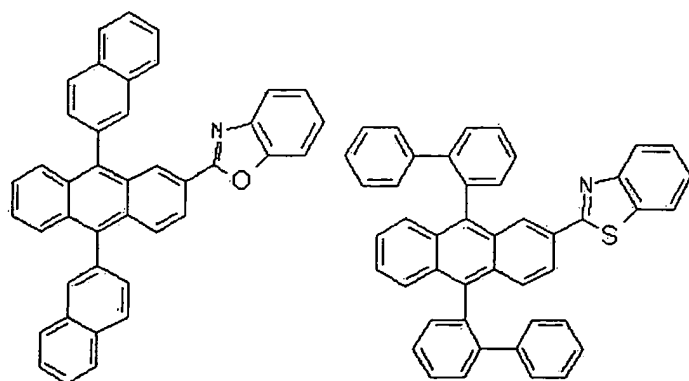
[화학식 3-3] [화학식 3-4]



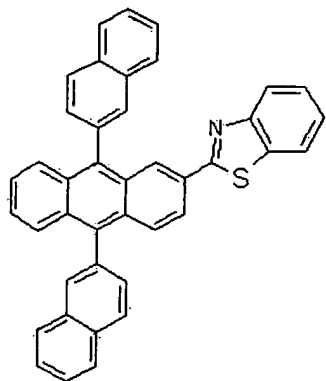
[화학식 3-5] [화학식 3-6]



[화학식 3-7] [화학식 3-8]



[화학식 3-9]

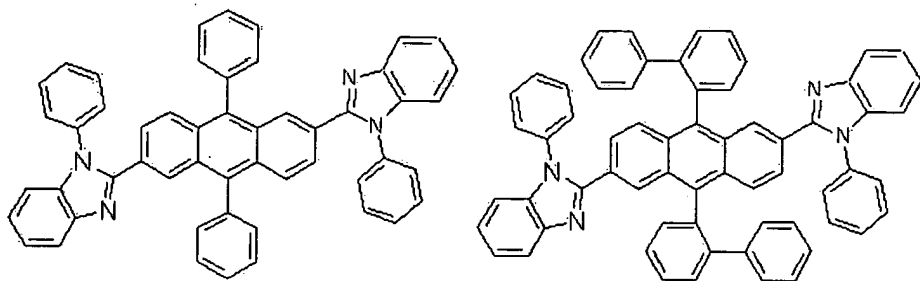


청구항 16.

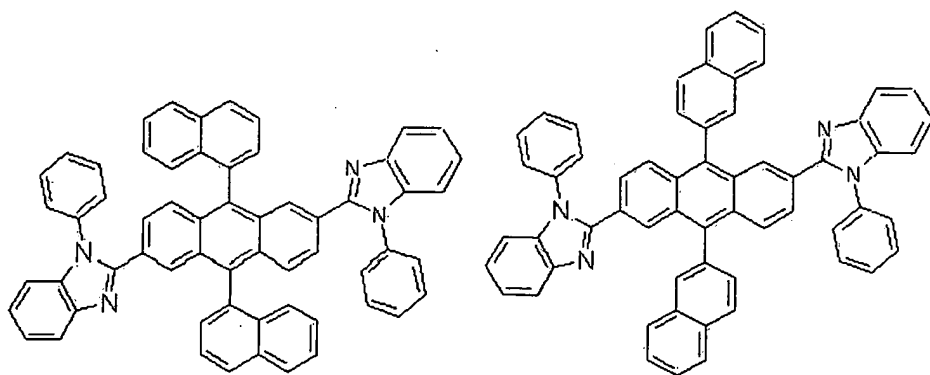
제 6 항에 있어서,

상기 화학식 4로 표시되는 화합물이 하기 화학식 4-1 내지 화학식 4-5의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인 유기 발광 소자:

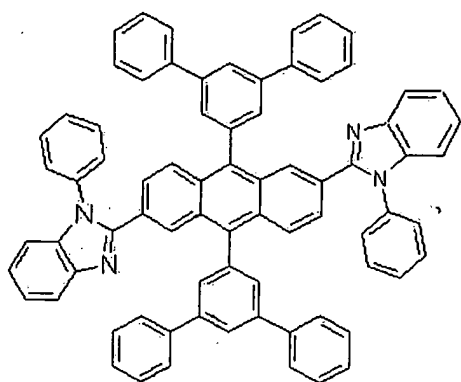
[화학식 4-1] [화학식 4-2]



[화학식 4-3] [화학식 4-4]



[화학식 4-5]

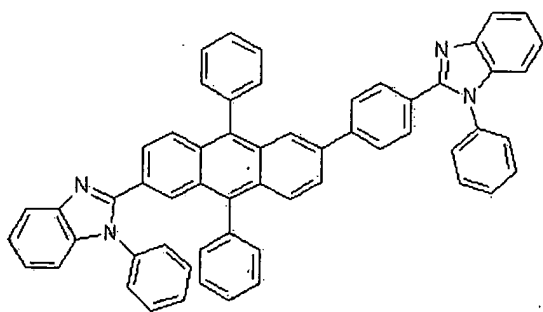


청구항 17.

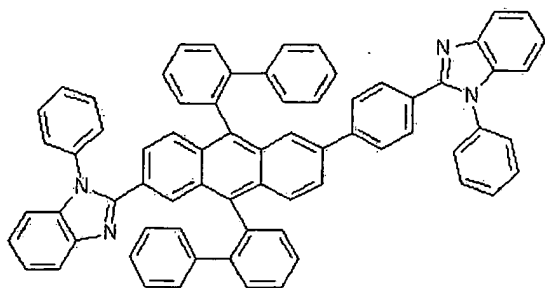
제 6 항에 있어서,

상기 화학식 5로 표시되는 화합물이 하기 화학식 5-1 내지 화학식 5-5의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인 유기 발광 소자:

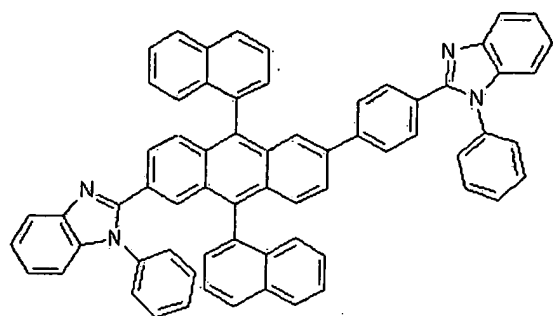
[화학식 5-1]



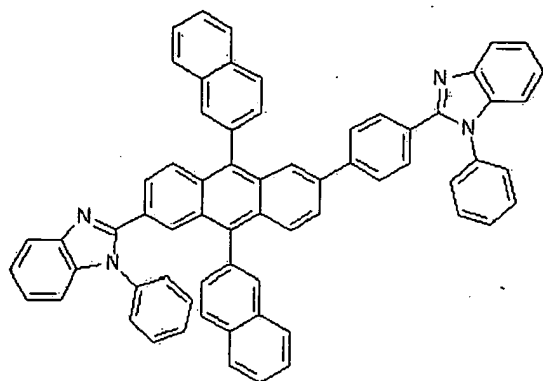
[화학식 5-2]



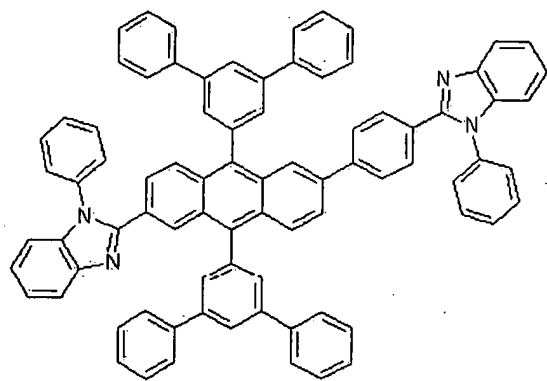
[화학식 5-3]



[화학식 5-4]



[화학식 5-5]



도면

